

Einfluss der Reaktionen verschiedener Zementhauptbestandteile  
auf den Alkalihaushalt der Porenlösung des Zementsteins

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
einer Doktor-Ingenieurin

vorgelegt von  
Dipl.-Min. Elke Schäfer  
aus Bottrop

genehmigt von der  
Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung:  
02.02.2004

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr.-Ing. habil. H.-J. Barth  
Hauptberichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. A. Wolter  
1. Berichterstatter: Dr. rer. nat. M. Schneider  
2. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. D. Heinz

## ***Vorwort***

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1999 bis 2003 im Forschungsinstitut der Zementindustrie in Düsseldorf durchgeführt. Die Arbeit wurde durch die Wissenschaftsstiftung der deutschen Zementindustrie im Verein Deutscher Zementwerke e. V. gefördert. Dem Verein Deutscher Zementwerke e. V. und seiner Geschäftsführung danke ich für die Förderung der Arbeit und die Möglichkeit, die Ergebnisse der Untersuchungen für eine Dissertation zu nutzen.

Die Dissertation wurde betreut von Herrn Dr. rer. nat. M. Schneider. Ihm und Herrn Dr. rer. nat. H.-M. Sylla gilt mein Dank für die wertvollen Diskussionen sowie die Unterstützung bei der Durchführung der Untersuchungen. Für die Übernahme des Referats und das Interesse am Fortgang dieser Arbeit danke ich Herrn Prof. Dr. rer. nat. A. Wolter, TU Clausthal, und Herrn Prof. Dr.-Ing. D. Heinz, TU München.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Forschungsinstituts, insbesondere denen der Abteilungen Zementchemie und Betontechnik, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, danke ich für ihre Diskussionsbereitschaft und ihre Hilfe bei der Versuchsdurchführung.

Mein Dank gilt auch Frau Dr. A. Wiechowski und Herrn R. Klinghardt, RWTH Aachen, für ihre Hilfe bei der Durchführung der Mikrosondenanalysen.

Düsseldorf, Februar 2004

***Elke Schäfer***

<b>1 Einleitung und Problemstellung</b>	<b>1</b>
<b>2 Literaturübersicht</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Herkunft und Verfügbarkeit der Alkalien</b>	<b>4</b>
2.1.1 Klinker	4
2.1.2 Andere Zementhauptbestandteile	5
<b>2.2 Zusammensetzung der Porenlösung</b>	<b>7</b>
2.2.1 Zusammenhang zwischen Konzentration und gelösten Ionen	7
2.2.2 Frühphase der Hydratation	8
2.2.3 Portlandzementstein	10
2.2.4 Einfluss Hüttensand	12
2.2.5 Einfluss Steinkohlenflugasche	13
2.2.6 Einfluss Silicastaub	16
2.2.7 Einfluss Metakaolin	18
<b>2.3 Bindung von Alkalien in den Reaktionsprodukten</b>	<b>19</b>
2.3.1 Bindung in CSH-Phasen	19
2.3.1.1 Unterschiede bei der Aufnahme von Natrium und Kalium	23
2.3.2 Bindung an Zeolithen	24
<b>2.4 Alkali-Kieselsäure-Reaktion</b>	<b>24</b>
<b>2.5 Zusammenfassung, offene Fragen und Zielsetzung</b>	<b>26</b>
<b>3 Versuchsdurchführung</b>	<b>29</b>
<b>3.1 Vorgehensweise</b>	<b>29</b>
<b>3.2 Auswahl und Charakterisierung der Ausgangsstoffe</b>	<b>30</b>
3.2.1 Klinker	30
3.2.2 Hüttensand	31
3.2.3 Steinkohlenflugasche	32
3.2.4 Silicastaub	33
3.2.5 Metakaolin	33
3.2.6 Kalksteinmehl	33
<b>3.3 Probenpräparation</b>	<b>34</b>
3.3.1 Untersuchungen am Zementstein	34
3.3.1.1 Herstellen der Versuchszemente und Prüfkörper	34
3.3.1.2 Gewinnung der Porenlösung	36
3.3.1.3 Herstellen der Zementsteinanschliffe	37
3.3.1.4 Elutionstest am Zementsteingranulat	38
3.3.2 Untersuchungen im klinkerfreien System	38
3.3.2.1 Anregung unter zementsteinähnlichen Bedingungen	39

3.3.2.2	Anregung in stark alkalischen Lösungen	40
3.3.3	Synthese der Feststoffphasen	41
3.3.3.1	Synthese der CSH-Phasen	41
3.3.3.2	Synthese der hydrotalkitähnlichen Phasen ( $M_xA_yH_z$ )	41
3.3.3.3	Lagerung der Syntheseprodukte	42
<b>3.4</b>	<b>Untersuchungsverfahren und -methoden</b>	<b>42</b>
3.4.1	Chemische Zusammensetzung	42
3.4.2	Mineralogische Charakterisierung	42
3.4.3	Bestimmung der Korngrößenverteilung und Dichte	43
3.4.4	Chemische Analyse der Porenlösung	43
3.4.5	Bestimmung des freien und gebundenen Wassers	43
3.4.6	Thermoanalytische Untersuchungen	44
3.4.7	Untersuchungen zum Reaktionsfortschritt	45
3.4.7.1	Steinkohlenflugasche	45
3.4.7.2	Hüttensand	46
3.4.8	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	47
3.4.9	Mikrosondenuntersuchungen	48
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>48</b>
<b>4.1</b>	<b>Vorversuche</b>	<b>48</b>
4.1.1	Vergleich Lösungsverfahren – Auspressverfahren	48
4.1.2	Berechnung des pH-Werts der Porenlösung	50
<b>4.2</b>	<b>Wirksamer Alkaligehalt von Portland- und Kompositzementsteinen</b>	<b>51</b>
4.2.1	Alkalihaushalt von Portlandzementsteinen	51
4.2.1.1	Alkaliionenkonzentration der Porenlösung	51
4.2.1.2	Gelöster Alkalianteil	52
4.2.1.3	Gelöster Alkalianteil bei erhöhtem Wasserangebot	55
4.2.2	Beurteilungsgrundlage für den Einfluss der weiteren Hauptbestandteile	56
4.2.3	Alkalihaushalt hüttensandhaltiger Zementsteine	57
4.2.3.1	Alkaliionenkonzentration der Porenlösung	57
4.2.3.2	Gelöster Alkalianteil	58
4.2.4	Alkalihaushalt steinkohlenflugaschehaltiger Zementsteine	62
4.2.4.1	Alkaliionenkonzentration	62
4.2.4.2	Gelöster Alkalianteil	63
4.2.5	Alkalihaushalt silicastaubhaltiger Zementsteine	66
4.2.5.1	Alkaliionenkonzentration	66
4.2.5.2	Gelöster Alkalianteil	68
4.2.6	Alkalihaushalt metakaolinhaltiger Zementsteine	69
4.2.6.1	Alkaliionenkonzentration	69

4.2.7	Bindungsstabilität der Alkalien	70
4.2.8	Einfluss eines erhöhten Alkaliangebots auf den wirksamen Alkalianteil	72
4.2.8.1	Kompositzementsteine	73
4.2.8.2	Alkaliaufnahme durch latent-hydraulische und puzzolanische Reaktionsprodukte	76
<b>4.3</b>	<b>Untersuchung der Feststoffphase</b>	<b>79</b>
4.3.1	Ca(OH) <sub>2</sub> -Umsatz durch die latent-hydraulischen und puzzolanischen Bestandteile	79
4.3.2	Stöchiometrische Zusammensetzung der CSH-Phasen	82
4.3.2.1	CSH-Phasen der puzzolanischen und latent-hydraulischen Reaktion	82
4.3.2.2	Stöchiometrie aus Punktanalysen	85
4.3.3	Bindungskapazität der CSH-Phasen	91
4.3.3.1	Alkaligehalt der CSH-Phasen - Mikrobereichsanalyse	91
4.3.3.2	Alkaliaufnahme durch synthetisch hergestellte CSH-Phasen	92
4.3.4	Elementverteilung im Zementstein	94
4.3.4.1	Hüttensandhaltiger Zementstein	94
4.3.4.2	Steinkohlenflugaschehaltiger Zementstein	96
4.3.4.3	Silicastaubhaltiger Zementstein	96
4.3.5	Phasenneubildung	101
4.3.5.1	Reaktionsprodukte des Hüttensandes	101
4.3.5.2	Reaktionsprodukte der Steinkohlenflugasche	103
4.3.5.3	Reaktionsprodukte des Silicastaubs	105
4.3.5.4	Reaktionsprodukte des Metakaolins	105
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung der Ergebnisse</b>	<b>112</b>
5.1	Aufgabenstellung und Vorgehensweise	112
5.2	Einfluss der Hauptbestandteile auf den Alkalihaushalt	113
5.3	Einfluss der Hauptbestandteile auf die Stöchiometrie der CSH-Phasen	116
5.4	Wechselwirkung der CSH-Phasen mit den Alkalien	118
5.5	Reaktionsprodukte der latent-hydraulischen und puzzolanischen Zementbestandteile	119
<b>6</b>	<b>Schlussfolgerungen - Einfluss der Zementbestandteile auf den Alkalihaushalt</b>	<b>120</b>
6.1	Hüttensandhaltiger Zementstein	120
6.2	Steinkohlenflugaschehaltiger Zementstein	123
6.3	Silicastaubhaltiger Zementstein	125
6.4	Metakaolinhaltiger Zementstein	127
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>128</b>

---

<b>8 Symbolverzeichnis</b>	<b>131</b>
<b>9 Literatur</b>	<b>133</b>
<b>10 Liste der zitierten Normen und Richtlinien</b>	<b>144</b>
<b>11 Anhang</b>	<b>146</b>

## 1 Einleitung und Problemstellung

Das Erhärten von Zementleim beruht auf dem Lösen der Zementbestandteile im Zugabewasser und der anschließenden Bildung neuer, wasserhaltiger fester Phasen. Nach einer vollständigen Hydratation sind je nach Zementzusammensetzung zwischen 0,21 und 0,24 g H<sub>2</sub>O / g Zement gebunden. In der Baupraxis werden Mörtel und Betone mit Wasserzementwerten zwischen 0,35 und 0,75 hergestellt. Überschüssiges Wasser, das nicht chemisch in die Hydratphasen eingebaut wird, verbleibt im Porensystem des Zementsteins. Dieser Anteil wird als freies Wasser ( $w_f$ ) oder als Porenlösung bezeichnet. Die Bestandteile der Porenlösung stehen in einem dynamischen Gleichgewicht mit den unreaktierten Zementbestandteilen und den Hydratationsprodukten. In Mörteln und Betonen bestehen weitere Wechselwirkungen mit den Bestandteilen der Gesteinskörnung. Die Zusammensetzung der Porenlösung und ihre zeitabhängige Veränderung werden in erster Linie durch die bei der Hydratation ablaufenden Reaktionen bestimmt.

Nach Abschluss der Erstarrungsreaktionen enthält die Porenlösung neben geringen Gehalten an Calcium- und Sulfationen und verschiedenen Spurenelementen im Wesentlichen Natrium-, Kalium- und Hydroxidionen. Der in der Porenlösung gelöste Alkalianteil wird als „wirksamer Alkaligehalt“ des Zements bezeichnet. Er resultiert aus dem Gleichgewicht zwischen der Alkalifreisetzung aus den Haupt- und Nebenbestandteilen des Zements und der Alkalibindung in den Reaktionsprodukten und kann je nach Zementzusammensetzung in unterschiedlichem Maße von dem Gesamtalkaligehalt des Zements abweichen. In erster Linie wird der wirksame Alkaligehalt durch die in den Zementbestandteilen enthaltenen löslichen Alkalien beeinflusst. Im Beton können darüber hinaus Zusatzstoffe, Zusatzmittel, äußere Einflüsse wie z. B. Taumittel und in geringerem Umfang auch die Gesteinskörnung zum Alkaligehalt der Porenlösung beitragen. Parallel zu den Lösungsprozessen aus den Ausgangsstoffen findet aber auch eine Alkaliaufnahme in den bei der Hydratation gebildeten Produkten statt.

Der Alkaligehalt der Porenlösung ist für unterschiedliche Reaktionsmechanismen im Zementleim von erheblicher Bedeutung. Ein hoher Alkaligehalt beeinflusst die Festigkeitsentwicklung in frühem Stadium positiv. Dagegen kann langfristig durch einen hohen wirksamen Alkaligehalt unter ungünstigen Voraussetzungen eine schädigende Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) ausgelöst werden. Bei der AKR reagieren alkaliempfindliche Bestandteile der Gesteinskörnung mit der Porenlösung unter Bildung



eines Alkali-Silicat-Gels. Das Volumen des Gels vergrößert sich bei Wasseraufnahme. Wenn der Porenraum der Gesteinskörnung vollständig mit Gel gefüllt ist, baut sich innerhalb des Kornes Druck auf. Senkrecht dazu entstehen Zugspannungen, die bei Überschreiten der Zugfestigkeit des Gesteinskorns und/oder der Zementsteinmatrix zur Rissbildung führen.

Werden alkaliempfindliche Gesteinskörnungen im Beton verwendet, muss gemäß der Alkalirichtlinie des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton (DAfStb) unter gewissen Voraussetzungen ein Zement mit niedrigem wirksamen Alkaligehalt (NA-Zement) eingesetzt werden. In Deutschland sind Zemente mit niedrigem wirksamen Alkaligehalt in der DIN 1164 genormt. Danach gelten alle Zemente mit einem  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Äqu}}$  kleiner 0,60 M.-% als NA-Zemente (Tafel 1.1). Hüttensande tragen als Hauptbestandteile des Zements nur in geringem Umfang zur Alkalität der Porenlösung bei. Daher sind für hüttensandhaltige Zemente mit NA-Eigenschaften in der Norm höhere Gesamtalkaligehalte zugelassen (Tafel 1.1). Bisher existiert keine Regelung für die Einstufung von puzzolanhaltigen Zementen. Zahlreiche Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass die Verwendung von Puzzolanen ebenfalls zu einer Minderung des wirksamen Alkaligehalts im Vergleich zu Portlandzementen mit gleichem Gesamtalkaligehalt führen kann.

Zement	Hüttensand- gehalt	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{Äqu}}$
	M.-%	M.-%
alle		$\leq 0,60$
CEM II/B-S	21 – 35	$\leq 0,70$
CEM III/A	36 – 49	$\leq 0,95$
	$\geq 50$	$\leq 1,10$
CEM III/B	$\geq 66$	$\leq 2,00$

Tafel 1.1: NA-Zemente nach DIN 1164-1

Für die zielorientierte Entwicklung von NA-Zementen ist es notwendig, den tatsächlich wirksamen Alkaligehalt dieser Zemente abschätzen zu können und so eine praxisgerechte Klassifizierung zu ermöglichen. Die Regelung, Komposit- und Hochofenzemente mit NA-Eigenschaften anhand des Gesamtalkaligehalts einzustufen, berücksichtigt nicht die individuelle Wirkung der verschiedenen Zementbestandteile auf den wirksamen Alkaligehalt eines Zements. So können z. B. hüttensandhaltige Zemente, in denen ein Hüttensand mit hohem Gesamtalkaligehalt in Kombination mit einem alkaliarmen Portlandzementklinker eingesetzt wird, von der Nutzung als NA-Zement ausgeschlossen werden, obwohl die im Hüttensand enthaltenen Alkalien nicht oder nur teilweise in die Porenlösung abgegeben werden.

Ziel der vorliegenden Untersuchungen ist es, den Zusammenhang zwischen dem wirksamen Alkaligehalt von Komposit- und Hochofenzementen und den Reaktionen der Zementhauptbestandteile zu erarbeiten. Die Ergebnisse sollen dazu beitragen, eine praxisgerechte Einstufung dieser Zemente hinsichtlich ihres wirksamen Alkalianteils zu ermöglichen.

## **2 Literaturübersicht**

### **2.1 Herkunft und Verfügbarkeit der Alkalien**

Der überwiegende Anteil der in Mörtel und Beton enthaltenen Alkalien stammt aus dem Portlandzementklinker und anderen Hauptbestandteilen des Zements. Die Lösungsrate der in den einzelnen Bestandteilen enthaltenen Alkalien hängt von deren Bindungsart sowie vom Reaktionsfortschritt der verschiedenen Zementhauptbestandteile ab.

#### **2.1.1 Klinker**

Die im Portlandzementklinker enthaltenen Alkalien stammen nahezu vollständig aus den tonigen Bestandteilen der Rohstoffe. Aufgrund der Beschaffenheit der Lagerstätten überwiegt im mitteleuropäischen Raum der Kalium- gegenüber dem Natriumgehalt [Ric 86]. Der Kaliumgehalt deutscher Portlandzemente der Festigkeitsklasse 42,5 R liegt zwischen 0,43 und 1,57 M.-%  $K_2O$ , der Natriumgehalt zwischen 0,08 und 0,42 M.-%  $Na_2O$  [VDZ 03, VDZ 01]. Die im Klinker enthaltenen Alkalien liegen entweder als Alkalisulfate oder im Gitter der Klinkerminerale eingebunden vor [Ska 81]. Den prozentualen Anteil der Alkalisulfate gibt der Sulfatisierungsgrad (SG) an. Er liegt in der Regel zwischen 60 und 80 % [VDZ 02]. Übersteigt der Sulfatisierungsgrad 100 %, bildet der überschüssige Schwefel zusätzlich Calciumsulfate ( $\beta$ -Anhydrit) und/oder Calcium-Langbeinit ( $K_2Ca_2(SO_4)_3$ ) [Ric 86]. Während die Alkalisulfate unmittelbar nach der Zugabe des Wassers zum Zement in Lösung gehen [Str 87], können die in den Klinkermineralen enthaltenen Alkalien erst bei deren Hydratation gelöst werden. Insbesondere für die Frühphase der Hydratation haben daher die Alkalisulfate einen wesentlichen Einfluss auf den Alkaligehalt der Porenlösung.

In Tafel 2.1 sind die durchschnittlichen Alkaligehalte der einzelnen Klinkerphasen dargestellt [Tay 87]. Von allen Klinkermineralen weist  $C_3A$  die höchsten Alkaligehalte auf [Tay 87, Ric 86, Geb 81]. Der Einbau von Alkalien in das Kristallgitter führt zu einer Veränderung der Kristallstruktur und Erhöhung der Reaktivität des Calciumaluminats [Ric 86]. Bei den Silicatphasen wird der überwiegende Anteil in den Belit ( $C_2S$ ) eingebaut. Trotz des relativ geringen Alkalieinbaus in den Alit ( $C_3S$ ) ist dessen Alkaligehalt bezogen auf den Gesamtgehalt nicht zu vernachlässigen, da  $C_3S$  mit ca. 60 % den Hauptanteil an den Klinkerphasen darstellt [Tay 87].

Tafel 2.1: Durchschnittliche Alkaligehalte der Klinkerphasen [Tay 87]

Oxid		Klinkerphase			
		C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> (A, F)
Na <sub>2</sub> O	M.-%	0,17	0,27	1,05	0,06
K <sub>2</sub> O		0,14	0,79	0,97	0,07

### 2.1.2 Andere Zementhauptbestandteile

Der Alkaligehalt und die Bindungsform in Hüttensanden, Steinkohlenflugaschen und Silicastauben hängen im Wesentlichen von der Zusammensetzung ihrer Rohstoffe sowie den Herstellungsprozessen ab. Tafel 2.2 gibt die Spannbreite des Alkaligehalts dieser Stoffe wieder. In der Aufstellung wurden ausschließlich calciumarme Flugaschen mit CaO-Gehalten kleiner 10 M.-% berücksichtigt.

Tafel 2.2: Alkaligehalte (min – max) von Hüttensand und Puzzolanen

		Hauptbestandteil		
		Hüttensand <sup>1)</sup>	Steinkohlenflugasche <sup>2)</sup>	Silicastaub
Quelle		Loc 00	Loc 00	Rau 83
Na <sub>2</sub> O	M.-%	0,2-1,2	0,1-5,0	0,1-0,7
K <sub>2</sub> O		0,4-1,3	0,1-5,0	0,2-1,0

<sup>1)</sup>Durchschnittliche Bereichsgrenzen: B, D, GB, I, CRO, NL, ES

<sup>2)</sup>Durchschnittliche Bereichsgrenzen: B, D, GB, H, PL, RO

Aus Tafel 2.2 geht hervor, dass sich die Alkaligehalte der Hauptbestandteile beträchtlich unterscheiden. Mit einem Alkaligehalt von bis zu 5 M.-% Na<sub>2</sub>O und bis zu 6 M.-% K<sub>2</sub>O können die Flugaschen von den betrachteten Hauptbestandteilen den mit Abstand höchsten Alkaligehalt aufweisen. Im Vergleich zu den Flugaschen ist der Alkaligehalt der Hüttensande und der Silicastaube relativ gering. Über die Alkaligehalte von Metakaolin existieren in der Literatur keine Angaben.

Wichtiger als der Gesamtalkaligehalt ist für den Alkaligehalt der Porenlösung jedoch der verfügbare Anteil in den Hauptbestandteilen. Während die im Silicastaub enthaltenen Alkalien sehr schnell in die Porenlösung freigesetzt werden können [Duc 94b], ist der unmittelbar lösliche Alkalianteil der Hüttensande und Steinkohlenflugaschen gering. Er liegt in der Regel bei weniger als 5 M.-% des jeweiligen Gesamtalkaligehalts [Kaw 88, But 81]. Die übrigen Alkalien sind in den Glasphasen dieser Stoffe enthalten und werden erst bei der Korrosion des Glasnetzwerks freigesetzt. Die Verfügbarkeit der im Hüttensand oder der Flugasche enthaltenen Alkalien hängt demnach unmittelbar vom Reaktionsgrad der Bestandteile und somit von Faktoren wie z.

B. der Hydratationsdauer oder der Korngröße ab. Die Korrosionsgeschwindigkeit des Glases wird durch innere Faktoren – wie z. B. der Netzwerkstruktur – sowie äußere Faktoren beeinflusst [Fra 90].

In ASTM C311 ist bisher das einzige Verfahren zur Bestimmung des verfügbaren Alkalianteils von puzzolanischen und latent-hydraulischen Zementbestandteilen standardisiert. Bei diesem Verfahren werden 2 g  $\text{Ca(OH)}_2$  mit 5 g des Hauptbestandteils und 10 ml destilliertem Wasser gemischt. Nach 28-tägiger Lagerung bei 38 °C wird die Probe aufgemahlen und 1 h in destilliertem Wasser extrahiert. Aus dem Alkaligehalt des Filtrats wird der verfügbare Anteil bezogen auf die Ausgangssubstanz berechnet. Der überwiegende Teil der in der Literatur veröffentlichten Untersuchungen zur Alkalifreisetzung von Hüttensand und Puzzolanen wurde nach ASTM C311 durchgeführt. Dabei wurden die Anregungsbedingungen z. T. variiert. Aus den Ergebnissen lassen sich die äußeren Faktoren, die die Verfügbarkeit der Alkalien beeinflussen, wie in Bild 2.1 skizziert, zusammenfassen:

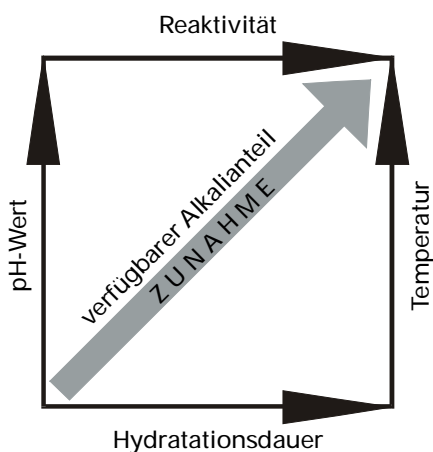


Bild 2.1: Einflussgrößen auf den verfügbaren Alkalianteil von Hüttensand und Steinkohlenflugasche

Der verfügbare Alkalianteil von Hüttensanden und Steinkohlenflugaschen steigt mit Zunahme der Temperatur, des pH-Werts und der Hydratationsdauer [Duc 94b, Fra 90, Bar 88, But 81]. Vergleichende Untersuchungen von [Duc 94] und [Bar 88] zeigten, dass der Austausch des  $\text{Ca(OH)}_2$  gegen Portlandzement zu einer stärkeren Alkalifreisetzung führt. Darüber hinaus sinkt der verfügbare Alkalianteil von Steinkohlenflugaschen mit steigendem SFA / Anreger-Verhältnis [Duc 94b, Lee 89, Bar 88, But 81].

Im Mittel liegt der verfügbare Alkalianteil der Hüttensande zwischen 40 und 60 % des Gesamtalkaligehalts. Der verfügbare Anteil der calciumarmen Flugaschen liegt zwischen 30 und 50 % des Gesamtalkaligehalts. In den USA werden darüber hinaus die in der ASTM C618 genormten, calciumreichen Class C-Aschen eingesetzt. Diese sind

aufgrund ihres höheren Anteils an Netzwerkwandlern reaktiver und weisen in der Regel einen höheren Alkaligehalt auf als calciumärmere Aschen [Tho 96]. Der verfügbare Alkalianteil dieser Aschen liegt zwischen 50 und 75 % des Gesamtalkaligehalts [Duc 94b, Bar 88, Kaw 88]. Berücksichtigt man die im Vergleich zum Hüttensand höheren durchschnittlichen Alkaligehalte der Flugaschen (vgl. Tafel 2.2), können sie insgesamt mehr Alkalien zum wirksamen Alkaligehalt des Zements beitragen als Hüttensande.

Die Alkalifreisetzung unter den Bedingungen des standardisierten bzw. modifizierten ASTM C311-Verfahrens repräsentieren wegen der Vielzahl der Einflussgrößen nicht zwangsläufig die im Beton oder Zementstein verfügbaren Alkalien. Insbesondere durch die dem Test angeschlossene Auslaugung wird die alkalibindende Wirkung der CSH-Phasen im Beton oder Zementstein nicht vollständig berücksichtigt. Eine Vorhersage über den Einfluss der Puzzolane und des Hüttensands auf die Porenlösung des Zementsteins kann daher anhand solcher Tests nicht getroffen werden. Sie liefern lediglich einen Hinweis auf den mobilisierbaren Alkalianteil der Hauptbestandteile.

## ***2.2 Zusammensetzung der Porenlösung***

### ***2.2.1 Zusammenhang zwischen Konzentration und gelösten Ionen***

Im geschlossenen System kann die Konzentration der in der Porenlösung enthaltenen Ionen auf drei Arten beeinflusst werden:

- Zunahme der Konzentration durch Lösen zusätzlicher Ionen aus den Ausgangsstoffen
- Abnahme der Konzentration durch Bindung oder Sorption von Ionen in oder an den Reaktionsprodukten
- Zunahme der Konzentration durch die Abnahme des freien Wassers (Lösungsmittels)

Der letztgenannte Effekt tritt im Zementstein infolge der Hydratationsreaktionen auf. Bild 2.2 veranschaulicht diesen Vorgang. Durch die Bildung wasserhaltiger Reaktionsprodukte verringert sich der Gehalt an freiem Wasser mit zunehmender Hydrationsdauer kontinuierlich. Aufgrund dessen steigt die Konzentration auch bei gleichbleibender oder gar abnehmender absoluter Menge an gelösten Ionen an. Deswegen kann aus einem Anstieg der Konzentration mit steigender Hydrationsdauer – und somit unterschiedlichem Gehalt an freiem Wasser – nicht direkt auf eine Zu-

oder Abnahme des gelösten Ionenanteils geschlossen werden. Dasselbe gilt auch bei dem Vergleich der Porenlösungskonzentrationen von Portland- und Kompositzementsteinen, deren freier Wassergehalt sich aufgrund unterschiedlicher Wasserbindungen unterscheidet.

Ein Rückschluss von der Ionenkonzentration auf Veränderungen des gelösten Anteil des jeweiligen Ions ist nur dann möglich, wenn die Konzentration für einen definierten Gehalt an freiem Wasser (Wasser-Konzentrationsfaktor [Dia 81]) ermittelt wird. Auch kann der in der Porenlösung gelöste Anteil der jeweiligen Ionen auf den Feststoff bezogen werden. Wenn in diesen korrigierten Werten Veränderungen auftreten, dann wurden die jeweiligen Ionen entweder freigesetzt oder gebunden.

In den meisten der im Folgenden vorgestellten Literaturstellen wurden für die Angabe der Alkaliionenkonzentration keine Korrektur durchgeführt. Lediglich von Diamond in [Dia 81, 81a] wurde die Konzentration über den Wasser-Konzentrationsfaktor berechnet.

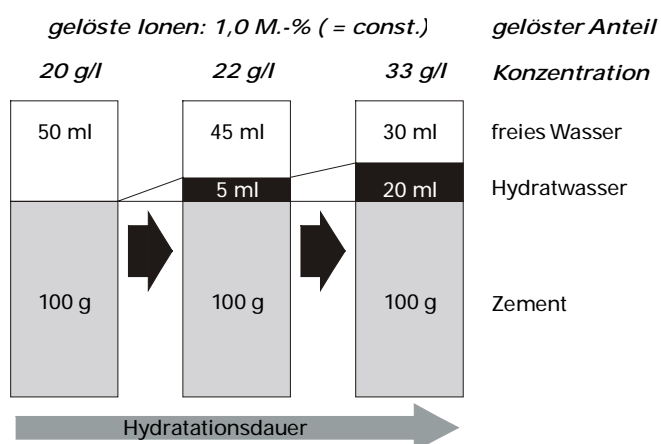


Bild 2.2: Einfluss der Verringerung des freien Wassers auf die Konzentration einer Lösung

### 2.2.2 Frühphase der Hydratation

In höheren Konzentrationen liegen in der Porenlösung des Zementsteins nur die Kationen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  sowie die Anionen  $\text{OH}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  vor. Die Konzentrationen der  $\text{Al}^{3+}$ - und  $\text{Si}^{4+}$ -Ionen sind deutlich geringer als die der  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen. Insbesondere während des ersten Tages der Hydratation wird die Zusammensetzung der Porenlösung durch die schnell ablaufenden Anfangsreaktionen stark verändert. Bild 2.3 zeigt die typische Zusammensetzung der Porenlösung eines Portlandzementleims während der ersten 24 Stunden [Pen 83]. Unmittelbar nach der Zugabe des Wassers gehen die leicht löslichen Alkalisulfate des Klinkers, der Erstarrungsregler und geringe Anteile des  $\text{C}_3\text{A}$  und  $\text{C}_3\text{S}$  in Lösung. Die Lösung weist daher relativ hohe Konzentrationen auf.

rationen an Alkali- und Sulfationen auf. Die Konzentration der jeweils gelösten Ionen verändert sich innerhalb der ersten 6 h wenig. In dieser Anfangsphase übersteigt die Konzentration des Calciums deutlich die Sättigungskonzentration des  $\text{Ca(OH)}_2$  bei den gegebenen pH-Werten [Fra 49, Ans 03]. Obwohl eine Übersättigung an  $\text{Ca(OH)}_2$  nicht ausgeschlossen werden kann, ist die hohe Calciumkonzentration der Porenlösung vermutlich auf die im Vergleich zu  $\text{Ca(OH)}_2$  erhöhte Löslichkeit von Gips zurückzuführen [Rec 83, Loc 83].

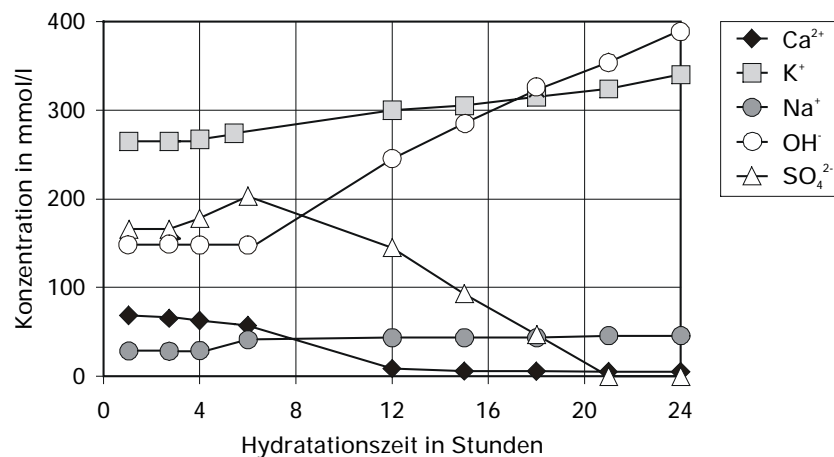


Bild 2.3: Veränderung der Porenlösung innerhalb der ersten 24 Stunden der Hydratation von Portlandzement, w/z = 0,5 [Pen 83]

Infolge der Bildung von Calciumaluminatsulfathydraten wird kontinuierlich Sulfat und Aluminium aus der Lösung verbraucht. Ab dem Zeitpunkt, zu dem der Sulfatträger vollständig abgebaut ist, verringert sich die Sulfationenkonzentration kontinuierlich und sinkt nach 24 bis 48 h bis auf wenige mmol/l [Pen 83]. Die gebundenen Sulfationen werden gleichzeitig durch Hydroxidionen ersetzt [Lon 73]. Dieser Vorgang ist mit einer stetigen Zunahme des pH-Werts der Porenlösung verbunden. Da die Löslichkeit des  $\text{Ca(OH)}_2$  mit steigendem pH-Wert sinkt, ist die Calciumionenkonzentration der Porenlösung nach den ersten Stunden der Hydratation sehr gering [Rec 83]. Das bei der Hydratation des Klinkers abgespaltene  $\text{Ca(OH)}_2$  fällt aus und puffert den pH-Wert der Porenlösung bei saurem Angriff [Gun 83, Odl 82].

Nach dem Ende der Erstarrungsreaktionen liegen in der Porenlösung nur noch Alkali- und Hydroxidionen vor. Demnach kann aus der Summe der Alkaliionenkonzentration die Alkalität (= pH-Wert) der Porenlösung berechnet werden. Infolge der weiteren Reaktionen der Zementbestandteile steigt die Alkaliionenkonzentration auch nach dem Ende der Erstarrungsreaktionen weiter an. Dies ist zum einen auf die weitere Freisetzung der in den einzelnen Zementbestandteilen enthaltenen Alkalien zurückzuführen. Zum anderen verringert sich die absolute Lösungsmenge infolge der



Bildung wasserhaltiger Reaktionsprodukte. Die absolute Konzentrationszunahme ist jedoch geringer als während des ersten Tages der Hydratation [Pen 83].

### 2.2.3 Portlandzementstein

In Portlandzementsteinen erreicht die Alkaliionenkonzentration in der Porenlösung nach etwa 28 Tagen ein stabiles Niveau, das sich im geschlossenen System nicht weiter verändert [Dia 89]. Der Zeitpunkt, zu dem dieses Niveau erreicht wird, hängt von der Verteilung der Alkalien in den Klinkerphasen ab. Die sich einstellende Hydroxidionenkonzentration ist proportional zum Alkaligehalt des Zements. Nach Diamond [Dia 89] und Nixon [Nix 87] kann die Hydroxidionenkonzentration in der Porenlösung von Portlandzementsteinen bei einem Wasserzementwert von 0,50 im Alter von 28 d mit der empirischen Formel 2.1 beschrieben werden.

$$\text{OH}^- [\text{mol/l}] = 0,017 + 0,699 \cdot \text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu}} [\text{M.-%}] \quad [\text{Formel 2.1}]$$

Für Portlandzemente mit NA-Eigenschaften nach DIN 1164, also mit einem  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu}} \leq 0,60$  M.-%, ist demnach mit einer Hydroxidionenkonzentration von 430 mmol/l und weniger zu rechnen. Dies entspricht einem pH-Wert von maximal 13,63.

Bild 2.4 gibt eine Übersicht über die Hydroxidionenkonzentration in der Porenlösung verschiedener Portlandzementsteine in Abhängigkeit von dem  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu}}$  des verwendeten Portlandzements nach einer Hydrationsdauer von 28 Tagen. Die dem Bild zugrundeliegenden Daten wurden verschiedenen Veröffentlichungen entnommen. Sie sind zusammen mit den Literaturziten in Tafel A 33 zusammengestellt. Bei Zementen, die mit einem von 0,50 abweichenden Wasserzementwert hergestellt wurden, wurden die gemessenen Hydroxidionenkonzentrationen entsprechend dem Wasserkonzentrationsmodell von Diamond auf einen konstanten freien Wassergehalt von 0,50 g / g Zement umgerechnet [Dia 81]. Es wurde dabei ein durchschnittlicher Wassereinbau von 0,2 g  $\text{H}_2\text{O}$  / g Zement zugrundegelegt.

Wie das Bild zeigt, steigt die Hydroxidionenkonzentration in der Porenlösung mit zunehmendem  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu}}$  des Portlandzements. Die durchgezogene Linie kennzeichnet die nach Formel 2.1 berechnete Hydroxidionenkonzentration. Es wird deutlich, dass die Formel nur für einen Teil der Zementsteine den Zusammenhang zwischen dem  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu}}$  des Portlandzements und der Hydroxidionenkonzentration befriedigend beschreibt. Vielmehr streuen die Hydroxidionenkonzentrationen in einem großen Bereich. 90 % der gemessenen und berechneten Konzentration liegen in einem Bereich, der mit den Formeln 2.2 und 2.3 beschrieben werden kann:

$$\text{OH}^- [\text{mol/l}] = 0,45 \cdot \text{Na}_2\text{O}_{\text{Äqu}} [\text{M.-%}]$$

[Formel 2.2]

$$\text{OH}^- [\text{mol/l}] = 0,85 \cdot \text{Na}_2\text{O}_{\text{Äqu}} [\text{M.-%}]$$

[Formel 2.3]

Demnach kann sich die Alkalität der Porenlösung von Portlandzementsteinen, die aus Klinkern mit gleichem  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Äqu}}$  hergestellt wurden, deutlich unterscheiden.

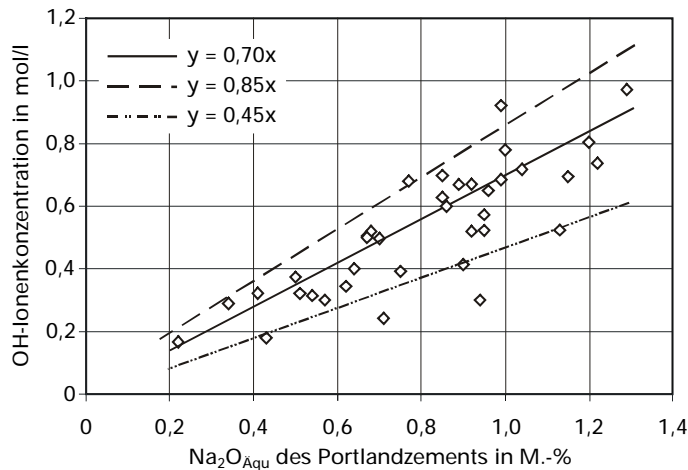


Bild 2.4: Zusammenhang zwischen dem  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Äqu}}$  verschiedener Portlandzementsteine und der bei einem w/z-Wert von 0,50 berechneten OH-Konzentration der Porenlösung (Literatur vgl. Tafel A 33)

Nicht alle im Portlandzement enthaltenen Alkalien gelangen in die Porenlösung. Nach Untersuchungen von Diamond [Dia 83] gehen – ausgedrückt als  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Äqu}}$  – zwischen 70 und 80 % der im Klinker enthaltenen Alkalien langfristig in Lösung. Das bedeutet, dass die Reaktionsprodukte des Portlandzementsteins den verbleibenden Teil der Alkalien binden müssen. Ferner unterscheiden sich die Anteile des in der Porenlösung gelösten Natriums und Kaliums. Dies liegt zum Teil in der Bindungsform begründet. Untersuchungen von Pollit und Brown an 16 industriell hergestellten Klinkern ergaben, dass anteilig mehr Kalium als Natrium als Alkalisulfat gebunden wird [Pol 69]. Dagegen wird Natrium bevorzugt in den Klinkerphasen eingebaut und kann erst bei deren Hydratation in die Porenlösung abgegeben werden. Aber selbst nach längeren Hydratationszeiten, wenn die Reaktionen der Klinkerphasen fortgeschritten sind, unterscheidet sich der gelöste Natrium- und Kaliumanteil deutlich. Aus Untersuchungen von Diamond [Dia 81] geht hervor, dass nach einer Hydratationsdauer von 180 Tagen etwa 80 % des Kaliums und 60 % des Natriums in der Porenlösung gelöst vorliegen. Noch größere Unterschiede in der Löslichkeit wiesen Glasser et al. nach [Gla 85]. Nach diesen Untersuchungen sind nach einer Hydratationsdauer von 14 Monaten etwa 75 % des Kaliums und 33 % des Natriums in der Porenlösung gelöst. Die Autoren führen dies auf eine höhere Affinität der calciumreichen CSH-Phasen des Portlandzementsteins zu Natrium zurück (vgl. Kap. 2.3.1.1).

### 2.2.4 Einfluss Hüttensand

Aus zahlreichen Untersuchungen geht hervor, dass sich der Einsatz von Hüttensand positiv auf die Vermeidung einer schädigenden AKR auswirkt [Sie 02, Sie 01, Tho 98a, Bij 96, Smo 74, Spr 73]. Die Wirkung des Hüttensands auf die Hydroxidionkonzentration der Porenlösung ist jedoch vergleichsweise gering. In den meisten Untersuchungen zeigte sich, dass die Alkalität der Porenlösung durch den Einsatz von Hüttensand in geringerem Umfang abnimmt, als es bei einer reinen Verdünnung oder einer zusätzlichen Bindung von Alkalien zu erwarten wäre [Can 87, Kol 86, Gla 84, Lon 76]. Entgegen diesen Ergebnissen ergaben die Untersuchungen von Duchesne et al. [Duc 00], dass bei einem Hüttensandgehalt von 50 M.-% im Zement die Alkalität über den Verdünnungseffekt hinaus vermindert wird.

Die Wirkung des Hüttensands auf die Alkalität der Porenlösung verändert sich mit dem Alkaligehalt des im Zement enthaltenen Klinkers [Can 87, Kol 86, Gla 84]. Kollek et al. [Kol 86] untersuchten den Einfluss verschiedener Hüttensande mit ähnlichem  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu}}$  und unterschiedlicher Basizitätszahl in Kombination mit Portlandzementen, die ein unterschiedliches  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu}}$  aufwiesen (Bild 2.5). Wie aus dem Bild hervorgeht, ist die Alkaliionenkonzentration der Porenlösung in allen hüttensandhaltigen Zementsteinen mindestens so hoch wie die aus dem reduzierten Portlandzementanteil berechnete Verdünnungskonzentration bzw. übersteigt diese deutlich. In Kombination mit dem relativ alkaliarmen Portlandzement ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu}} = 0,34 \text{ M.-%}$ ) führt dies dazu, dass die Alkalität der Porenlösung in den hüttensandhaltigen Zementsteinen erst ab einem Hüttensandgehalt von 40 M.-% geringer ist als die des Referenz-Portlandzementsteins. Hingegen ist die Alkalität der Porenlösung bei Verwendung des alkalireichen Portlandzements ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu}} = 0,92 \text{ M.-%}$ ) bereits ab einem Hüttensandanteil von 20 M.-% geringer als die des Referenz-Portlandzementsteins.

Darüber hinaus zeigten die Untersuchungen von [Kol 86], dass der Beitrag des Hüttensands zur Alkalität der Porenlösung mit dessen Basizitätszahl  $(C+A+M)/S$  korreliert. Die Basizitätszahl drückt das Verhältnis von basischen zu sauren Bestandteilen des Hüttensands aus. Dabei steigt die Reaktivität des Hüttensands tendenziell mit zunehmender Basizitätszahl. Bild 2.5 zeigt, dass bei etwa gleichem Gesamtalkaligehalt der reaktivere Hüttensand unabhängig vom Alkaligehalt des Portlandzements mehr Alkalien zur Porenlösung beisteuert als der weniger reaktive. Ähnliche Untersuchungen von [Kaw 88] und [Can 87] bestätigen diesen Zusammenhang. Demgegenüber konnte in den angeführten Untersuchungen keine Abhängigkeit zwischen

dem Gesamtalkaligehalt des Hüttensands und dessen Beitrag zur Alkalität der Porenlösung festgestellt werden.

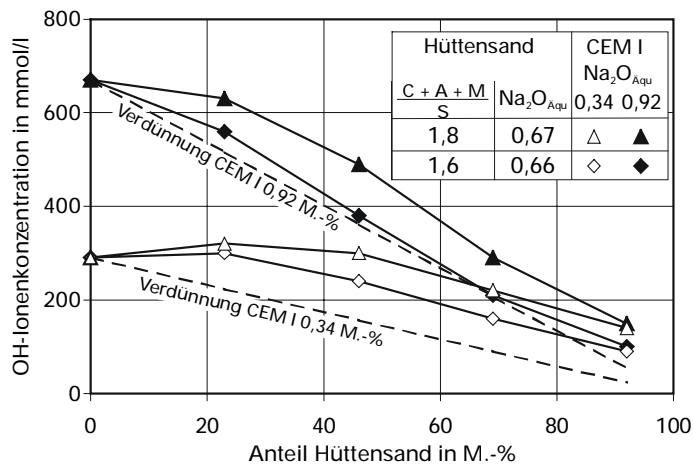


Bild 2.5: Einfluss von Hüttensanden unterschiedlicher Reaktivität auf die Alkalität der Porenlösung bei Kombination mit Portlandzementen mit verschiedenem Alkaligehalt, Hy=180d, w/z=0,50 [Kol 86]

Der überwiegende Teil der in der Literatur vorhandenen Daten gibt ausschließlich den Einfluss von Hüttensanden auf die Hydroxidionenkonzentration der Porenlösung wieder. Nur in wenigen Veröffentlichungen [Lac 97, Luk 88a, Gla 84] wird die Wirkung der Hüttensande auf die Natrium- und Kaliumkonzentration der Porenlösung differenziert betrachtet. Übereinstimmend zeigen diese Untersuchungen, dass Hüttensand in erster Linie die Natriumkonzentration der Porenlösung erhöht. In Bezug auf die Kaliumkonzentration der Porenlösung wirkt der Hüttensand demgegenüber wie ein Inertstoff. Vereinzelt wurde auch eine Abnahme der Kaliumkonzentration über einen Verdünnungseffekt hinaus nachgewiesen [Ara 00].

### 2.2.5 Einfluss Steinkohlenflugasche

Steinkohlenflugaschen sind aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung der in den Kraftwerken eingesetzten Steinkohlen und der Feuerungsart (Trockenfeuerung, Schmelzkammer) inhomogener in ihrer chemischen und mineralogischen Zusammensetzung als Hüttensande. Daher wirken sich verschiedene Steinkohlenflugaschen im Zementstein unterschiedlich auf die Alkalität der Porenlösung aus. Insbesondere die Reaktivität der Flugaschen, die in starkem Maße von ihrem CaO-Gehalt abhängt, ist eine für ihre Wirkung entscheidende Größe. Diamond et al. [Dia 81a] verglichen den Einfluss von drei calciumreichen Class C-Aschen ( $CaO > 30$  M.-%) und zwei calciumarmen Class F-Aschen ( $CaO < 5$  M.-%) auf die Alkalität der Porenlösung (Bild 2.6). In den mit den calciumarmen Aschen (0,9 bzw. 3,8 M.-% CaO) hergestell-

ten Zementsteinen sinkt die Hydroxidionenkonzentration der Porenlösung proportional zur ausgetauschten Klinkermenge. Dagegen ist die Alkalität der Porenlösung in den mit den calciumreichen Aschen (34,7 bzw. 36,9 M.-% CaO) hergestellten Zementsteinen höher als im Referenz-Portlandzementstein (durchgezogene Linie). Dabei korreliert die Konzentrationszunahme mit dem Alkaligehalt der verwendeten Flugasche. Diesen Zusammenhang bestätigen auch Untersuchungen von Shehata et al. [She 99]. Da in Deutschland ausschließlich Flugaschen mit einem CaO-Gehalt kleiner 10 M.-% eingesetzt werden, wird im Folgenden nur auf diese Aschen eingegangen.

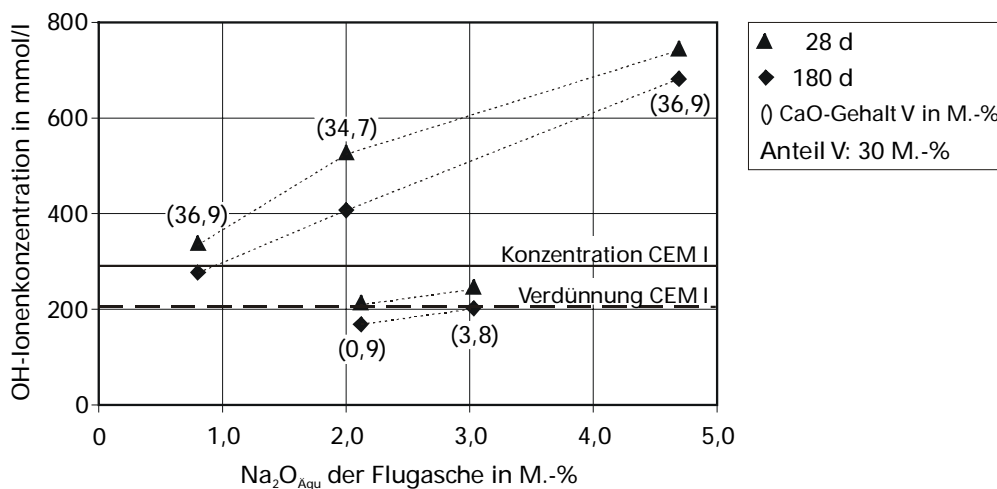


Bild 2.6: Einfluss des CaO-Gehalts und Na<sub>2</sub>O<sub>Aqu</sub> der Flugasche auf die Alkalität der Porenlösung [Dia 81a]

Nach [Dia 81, 81a] und [Luk 88a] verhalten sich calciumarme Flugaschen wie ein Inertstoff und die Hydroxidionenkonzentration der Porenlösung sinkt proportional zur ausgetauschten Klinkermenge. Die in der Flugasche enthaltenen Alkalien werden demnach nicht in der Porenlösung gelöst, die Reaktionsprodukte nehmen aber umgekehrt auch keine Alkalien aus der Lösung auf. Andere Untersuchungen belegen jedoch, dass dieser Betrachtung eine zu starke Vereinfachung zugrunde gelegt wurde. Im Vergleich mit Portlandzementstein sinkt die Hydroxidionenkonzentration in der Porenlösung flugaschehaltiger Zementsteine mit zunehmender Hydrationsdauer [She 99, Can 87, Nix 86]. D. h., im Verlauf der Hydratation werden Reaktionsprodukte gebildet, die in der Lage sind, Alkalien aufzunehmen.

Wie bei Hüttensand verändert sich auch der Einfluss der Flugasche auf die Alkaliionenkonzentration der Porenlösung in Abhängigkeit von dem Alkaligehalt des im Zement verwendeten Klinkers. Dies ergaben Untersuchungen von Nixon et al. [Nix 86]. Dabei wurden die Porenlösungen von Zementsteinen untersucht, in denen eine alka-

Alkalische Flugasche ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu}} = 3,40 \text{ M.-%}$ ) in Kombination mit vier Portlandzementen mit unterschiedlichem Alkaligehalt eingesetzt wurde (Bild 2.7). Aus dem Bild geht hervor, dass die Flugasche nach 28 Tagen in allen Zementsteinen zur Alkalität der Porenlösung beiträgt. Der Beitrag der Flugasche ist in Kombination mit dem alkalireichsten Portlandzement besonders stark ausgeprägt. Dies deutet auf eine stärkere Auflösung und damit höhere Alkalifreisetzung der Asche in Gegenwart des alkalireicheren Portlandzements hin. Bei weiterer Hydratation werden infolge der puzzolanischen Reaktion der Asche zunehmend calciumärmere Reaktionsprodukte gebildet, die in der Lage sind, verstärkt Alkalien aufzunehmen (vgl. Kap. 2.3.1). In den mit den alkalireicheren Portlandzementen hergestellten Zementsteinen sinkt dadurch die Alkalität der Porenlösung unter die berechnete Verdünnungskonzentration. Dagegen wird in dem mit dem alkaliärmsten Portlandzement hergestellten Zementstein auch nach 365 Tagen die Verdünnungskonzentration überschritten.

Die Untersuchungen von [Nix 86] verdeutlichen, dass auch die in der Flugasche enthaltenen Alkalien besonders in der ersten Phase der Hydratation in die Porenlösung freigesetzt werden. Mit dem Einsetzen der puzzolanischen Reaktion setzt eine Überlagerung von Lösungs- und Bindungsreaktionen ein: ein Teil der gelösten Alkalien wird in den Reaktionsprodukten aufgenommen. Dadurch sinkt die Alkalität der Porenlösung insgesamt. In der Bilanz können daher Flugaschen, die einen relativ geringen Alkaligehalt aufweisen, die Alkalität der Porenlösung stärker mindern als alkalireiche [Kaw 88, Kol 86, Can 87].

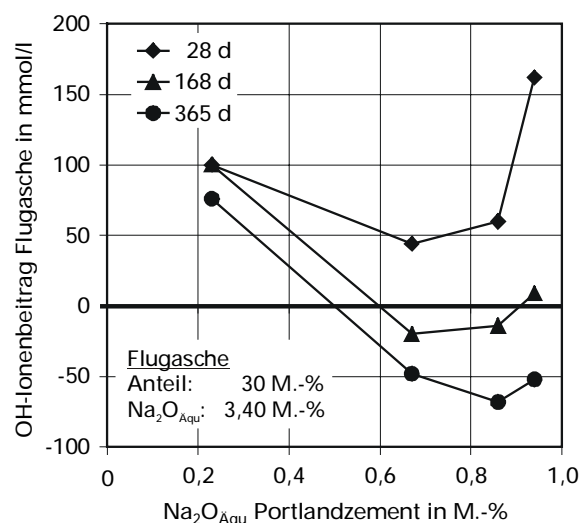


Bild 2.7: Einfluss einer Flugasche auf die  $\text{OH}^-$ -Konzentration in Abhängigkeit vom  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu}}$  des Portlandzements [Nix 86]; Nulllinie: aus Hydroxidionenkonzentration des Portlandzementsteins berechnete Verdünnungskonzentration

Die Wirkung der Flugaschen hängt aber auch von dem Verhältnis von Flugasche zu Portlandzement ab. Kollek et al. [Kol 86] untersuchten die Abnahme der Alkalität der Porenlösung in Abhängigkeit von der ausgetauschten Klinkermenge. Sie stellten

fest, dass die Abnahme in der Alkalität nicht proportional zum Flugascheanteil im Zement verläuft: In den Zementsteinen sinkt die Differenz zu der rechnerischen Verdünnung der Porenlösung mit steigendem Flugascheanteil im Zement. Die Autoren führen dies auf die langsamere Umsetzung der Flugasche in flugaschereichen Zementsteinen zurück. Der geringere Klinkergehalt in den flugaschereicheren Zementen bedingt einen niedrigeren pH-Wert in der Porenlösung dieser Zementsteine. Daher löst sich das Flugascheglas langsamer auf und es werden weniger calciumarme, alkalibindende Reaktionsprodukte gebildet.

Meng et al [Men 96] untersuchten den Einfluss unterschiedlicher Flugaschegehalte (20 – 60 M.-%) auf die Natrium- und Kaliumkonzentration der Porenlösung von Portland- und Hochofenzementsteinen. Bis zu einem Alter von 91 Tagen wirkt die Flugasche auf die Kaliumkonzentration wie ein Inertstoff. Hingegen ist die Natriumkonzentration der Porenlösung in den flugaschehaltigen Zementsteinen höher als die berechnete Verdünnungskonzentration. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen [Luk 88a] und [Gla 88]. Sie führen die unterschiedliche Bindung von Natrium und Kalium auf eine höhere Affinität der siliciumreichen Reaktionsprodukte der puzzolanischen Reaktion zu Kalium zurück (vgl. Kap. 2.3.1.1).

### **2.2.6 Einfluss Silicastaub**

Verglichen mit Hüttensand und Steinkohlenflugasche hat Silicastaub den stärksten Einfluss auf die Zusammensetzung der Porenlösung. Aufgrund seiner geringen Korngröße und damit verbundenen extrem hohen Oberfläche reagiert er sehr schnell. Seine Wirkung macht sich bereits innerhalb der ersten Stunden der Hydratation bemerkbar. Dabei kann der Zusatz von Silicastaub zunächst zu einer deutlichen Erhöhung der Alkaliionenkonzentration der Porenlösung führen [Lar 90, Dia 83]. Larbi [Lar 90] führt dies auf eine durch den Zusatz von Silicastaub beschleunigte Anfangsreaktion des Portlandzementanteils und die Freisetzung der im Silicastaub enthaltenen Alkalien zurück. Nach einer Hydratationsdauer von etwa ein bis zwei Tagen kommt die alkalibindende Wirkung des Silicastaubs zum Tragen. Übereinstimmend zeigen zahlreiche Untersuchungen, dass Silicastaub die Alkalität der Porenlösung überproportional stark mindert [Duc 00, Tho 99, Men 96, Lar 90, Gla 85, Dia 83, Pag 83].

Über die langfristige Wirkung des Silicastaubs liegen unterschiedliche Aussagen vor. Duchesne et al. [Duc 00] analysierten über 1,5 Jahre die Alkalität der Porenlösung von Zementsteinen, bei denen 5 bzw. 10 M.-% des Klinkers gegen Silicastaub ausge-

tauscht wurde. In den ersten 28 Tagen der Hydratation bewirkt der Einsatz des Silicastaubs eine sehr schnelle Bindung von Alkalien. Dadurch sinkt die Hydroxidionenkonzentration auf 2/3 bei 5 M.-% Silicastaub bzw. auf 1/3 bei 10 M.-% Silicastaub der Konzentration der Porenlösung des Portlandzementsteins. Ab einer Hydratationsdauer von 28 Tagen stellten die Autoren jedoch eine kontinuierliche Zunahme der Alkalität fest. Nach einer Hydratationsdauer von 1,5 Jahren ist die Hydroxidionenkonzentration der Porenlösung in einem Zementstein, der 5 M.-% Silicastaub enthält, 1,5 mal so hoch, bei 10 M.-% Silicastaub sogar doppelt so hoch wie nach 28 Tagen. Die Alkaliionenkonzentration der Porenlösung ist jedoch immer noch geringer als in den Portlandzementsteinen.

Auch Untersuchungen von Shehata et al. [She 02] ergaben, dass die Alkalität der Porenlösung von silicastaubhaltigen Zementsteinen ab einer Hydratationsdauer von 28 Tagen kontinuierlich zunimmt. Die Alkalifreisetzung ist bei Einsatz silicastaubreicherer Zemente, die 10 M.-% Silicastaub enthalten, auch nach einer Hydratationsdauer von 3 Jahren noch nicht abgeschlossen. Dieser Anstieg ist in Zementsteinen, die zusätzlich Steinkohlenflugasche enthalten, nicht festzustellen (Bild 2.8). Die Autoren folgern daraus, dass der Anstieg der Alkalität auf einen Austauschprozess von Alkali gegen Calciumionen in den Reaktionsprodukten des Silicastaubs zurückzuführen ist. Bei Zusatz von Flugasche wird hingegen bei deren Reaktion Calcium umgesetzt, so dass es für die Austauschreaktion nicht mehr zur Verfügung steht. In den Zementsteinen, in denen eine Kombination von Silicastaub und Steinkohlenflugasche eingesetzt wurde, erhöht sich daher die Alkaliionenkonzentration nicht wieder.

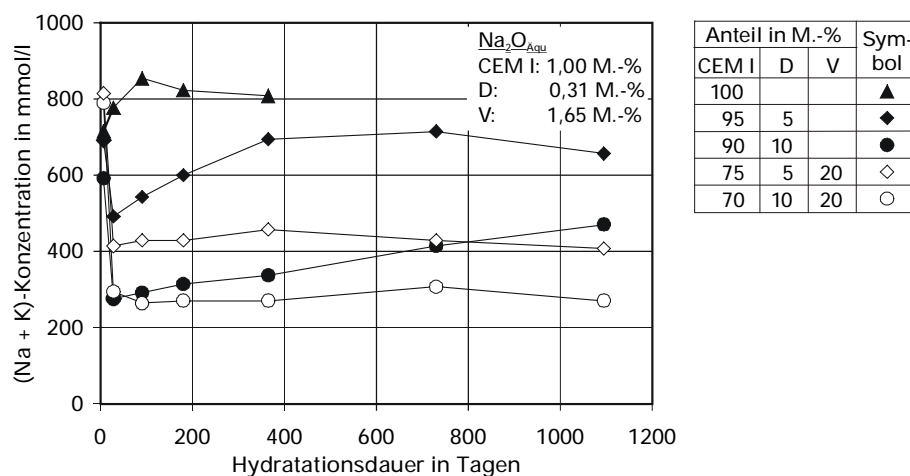


Bild 2.8: Einfluss von Silicastaub und Silicastaub-Steinkohlenflugasche-Kombinationen auf die Alkalität der Porenlösung [She 02]



Sehr hohe Gehalte an Silicastaub können auch zu einer langfristigen Reduzierung der Alkalität führen. So ergaben Untersuchungen von Meng et al. [Men 96], dass bei Austausch von 25 M.-% des Klinkers gegen Silicastaub die Alkaliionenkonzentration in der Porenlösung der Zementsteine kontinuierlich sinkt. Dies bestätigen auch Untersuchungen von Durand et al. [Dur 90]. Diese ergaben, dass bis zu einem Alter von 180 Tagen keine Zunahme der Alkalität der Porenlösung festzustellen ist.

Ebenso wie beim Einsatz von Hüttensand und Steinkohlenflugasche ist auch in silicastaubhaltigen Zementsteinen eine unterschiedliche Bindungsneigung der Reaktionsprodukte für Natrium und Kalium festzustellen. Übereinstimmend geht aus verschiedenen Untersuchungen hervor, dass der Einsatz von Silicastaub zu einer besonders starken Reduzierung der Kaliumkonzentration der Porenlösung führt [Men 96, Lar 90, Gla 85, Pag 83]. Page et al. [Pag 83] wiesen darüber hinaus eine Zunahme der Natriumkonzentration mit steigendem Silicastaubgehalt nach. Da der in diesen Untersuchungen eingesetzte Silicastaub ein geringeres Natrium/Kalium-Verhältnis aufwies als der Portlandzementklinker, kann daraus geschlossen werden, dass in den Reaktionsprodukten bevorzugt Kalium aufgenommen wird (vgl. Kap. 2.3.1).

### **2.2.7 Einfluss Metakaolin**

Zum Einfluss von Metakaolin auf die Alkalität der Porenlösung existieren nur wenige Untersuchungen. Aus einer Reihe von Untersuchungen geht jedoch sein positiver Einfluss bei der Vermeidung einer schädigenden AKR hervor [Gru 01, Sib 00, Ole 98, Jon 92]. Im Allgemeinen wird von einem ähnlichen Einfluss wie bei Einsatz von Silicastaub ausgegangen, da auch Metakaolin ein sehr schnell reagierendes Puzzolan ist.

Untersuchungen von Ramlochan et al. [Ram 00] zeigen, dass der Einsatz von Metakaolin erst ab einem bestimmten Gehalt die Alkaliionenkonzentration der Porenlösung daraus hergestellter Zementsteine überproportional mindert. Bei Einsatz von 10 M.-% Metakaolin wird die Alkaliionenkonzentration der Porenlösung entsprechend der ausgetauschten Klinkermenge verringert. Der Zusatz von 20 M.-% Metakaolin führt demgegenüber zu einer überproportional starken Abnahme der Alkalität der Porenlösung. Über eine Hydratationsdauer von zwei Jahren wurde die Hydroxidionenkonzentration in Kombination mit einem Klinker mit einem  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu}}$  von 1,02 M.-% auf weniger als 200 mmol/l reduziert.

Olek et al. [Ole 98] fanden demgegenüber bereits ab einem Metakaolingegehalt von 10 M.-% eine wesentlich stärkere Abnahme der Alkaliionenkonzentration der Porenlösung als es bei einer reinen Verdünnung zu erwarten wäre. Die Wirkung ist jedoch wesentlich geringer als die einer gleichen Menge an Silicastaub.

### 2.3 Bindung von Alkalien in den Reaktionsprodukten

Der Alkaligehalt der Porenlösung wird nicht nur durch das Lösen von Alkalien aus den verschiedenen Zementbestandteilen, sondern auch durch deren Bindung an die neu gebildeten Phasen beeinflusst. Hierfür kommen in erster Linie die Calciumsilikathydrate (CSH-Phasen) in Betracht, die im vollständig hydratisierten Zementstein etwa 70 Vol.-% ausmachen [Cze 77]. Bei Einsatz alkaliaktivierter Hüttensande werden auch zeolithähnliche Hydratationsprodukte als Bindungspartner für die Alkalien diskutiert. Im Folgenden werden die für die Alkalibindung in Frage kommenden Reaktionsprodukte näher erläutert.

#### 2.3.1 Bindung in CSH-Phasen

Die Hydratationsprodukte der Calciumsilicate sind schwach kristallin ausgebildet. Man spricht daher in der Regel von einem CSH-Gel. In dem Gel existieren einige Bereiche, die in ihrem Aufbau den Schichtsilikaten Tobermorit oder Jennit ähneln [Vie 96]. Die Grundstruktur des Tobermorits ist in Bild 2.9 dargestellt [Tay 86].

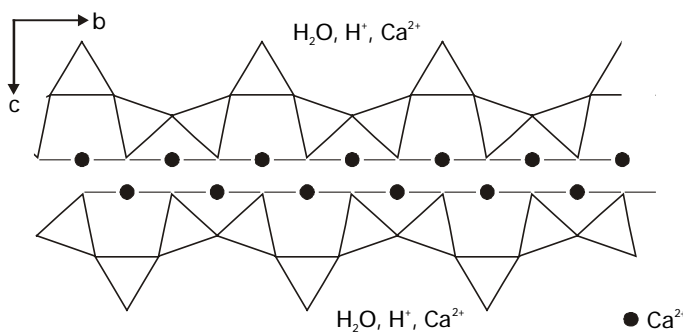


Bild 2.9: Dreierkettenstruktur des Tobermorits [Via 99, Tay 86]

Sie kann anhand einer „Sandwichstruktur“ beschrieben werden, deren Zentrum eine Doppelschicht mit der Zusammensetzung CaO<sub>2</sub> bildet. Alle Sauerstoffatome werden mit Ketten aus SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>-Tetraedern geteilt, die die zentrale Schicht zu beiden Seiten flankieren. Zwischen den Schichtpaketen können unterschiedliche Mengen an Wassermolekülen und Calciumatomen enthalten sein, deren Gehalt die Gitterkonstante in Richtung der c-Achse bestimmt. Die Kristallstruktur des Jennit ist nicht vollständig bekannt. Man geht davon aus, dass er eine ähnliche Grundstruktur wie der Tobermorit aufweist. Dabei ist jede zweite SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>-Tetraederkette durch OH-Ionen ersetzt

[Vie 97, Tay 86]. Das molare Ca/Si-Verhältnis des Tobermorits liegt zwischen 0,83 und 1,25, das des Jennits zwischen 1,5 und 2,25 [Tay 86].

Die Bindung der Alkalien in den CSH-Phasen beruht auf einer Sorption an den sauren Silanolgruppen. Alkalien werden daher verstärkt in den CSH-Phasen mit niedrigem Ca/Si-Verhältnis, wie sie bei der puzzolanischen und latent-hydraulischen Reaktion gebildet werden, eingelagert. Die Erklärung hierfür lässt sich aus Bild 2.9 ableiten. In einem idealen Tobermorit, wie er in dem Bild dargestellt ist, sind die Tetraederketten unendlich lang. Zwei der Sauerstoffatome des Brückentetraeders sind nicht mit der  $\text{CaO}_2$ -Schicht koordiniert. Dadurch erhält die Oberfläche der Schichtpakete eine negative Ladung, die durch die Anlagerung positiv geladener Ionen wie z. B. den Alkalien ausgeglichen werden kann. Bei höherem Ca/Si-Verhältnis spalten sich die Tetraederketten unter Eliminierung der Brückentetraeder auf. Dadurch sinkt die Oberflächenladung und damit die Tendenz, Alkalien als Ladungsausgleich einzubauen. Ein zusätzlicher Ladungsausgleich wird durch in der Zwischenschicht eingelagerte  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen geschaffen [Via 99, Sta 89].

Die theoretisch aus dem Modell abgeleiteten Zusammenhänge haben sich an synthetisch hergestellten CSH-Phasen bestätigt. Verschiedene Untersuchungen zeigen, dass die Alkalibindung mit abnehmendem Ca/Si-Verhältnis ansteigt [Hon 02, Hon 99, Sta 89, Bha 78]. Aus diesen Untersuchungen geht ferner hervor, dass die Aufnahme von Alkalien in den CSH-Phasen mit steigendem Angebot aus der Lösung zunimmt. Nach Untersuchungen von Hong et al. [Hon 99] stellt sich dabei für jedes Ca/Si-Verhältnis ein definiertes Gleichgewicht zwischen sorbierten und gelösten Alkaliionen ein (vgl. Bild 2.10). Das Verhältnis zwischen sorbierten und gelösten Alkalien bleibt auch bei einer dem Sorptionsversuch angeschlossenen Auslaugung konstant. Die Autoren schlossen daraus auf die Ausbildung eines Gleichgewichts zwischen den in der Porenlösung gelösten und den in den CSH-Phasen gebundenen Alkalien.

Die Bindungskapazität der CSH-Phasen wird darüber hinaus durch den Gehalt an Fremdionen im Gitter beeinflusst. Wie auch in natürlich vorkommenden Mineralen kann Aluminium das Silicium in den  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern substituieren. Da Aluminium eine geringere Wertigkeit als Silicium aufweist, werden durch den Austausch zusätzliche negative Ladungen geschaffen. Der Ladungsausgleich kann durch einwertig positive Ionen wie Alkalien geschaffen werden. Nach Untersuchungen von [Ric 99, Fau 99, Ric 93, Sta 89] ist der Einbau von Aluminium jedoch strukturell auf die Brückentetraeder und somit vorwiegend auf die langkettigen, calciumarmen CSH-

Phasen beschränkt. Lognot et al. [Log 98] fanden dagegen bei einem hohen Aluminiumangebot auch einen Einbau von Aluminium in den gepaarten Kettentetraedern.

Untersuchungen von Hong et al. [Hon 02] an synthetisch hergestelltem Calcium-Aluminat-Silicat-Hydrat (CASH-Phasen) bestätigen indirekt, dass Aluminium ausschließlich in den Brückentetraedern eingebaut wird (Bild 2.10). Sie verglichen die Alkaliaufnahme in aluminiumfreien und -haltigen Hydratationsprodukten in Abhängigkeit vom Ca/Si-Verhältnis der Hydratphasen und dem Alkaliangebot aus der Lösung. Unabhängig vom Ca/Si-Verhältnis werden in den aluminiumhaltigen Hydratphasen mehr Alkalien aufgenommen als in den aluminiumfreien. Die Differenz zwischen der Alkalisorption der CASH-Phasen und den CSH-Phasen sinkt jedoch mit steigendem Ca/Si-Verhältnis. Demnach wird bei CSH-Phasen mit hohem Ca/Si-Verhältnis weniger Aluminium in die Hydratphasen eingebaut. Zum Ladungsausgleich werden daher weniger einwertige Ionen benötigt als bei calciumärmeren Hydratphasen.

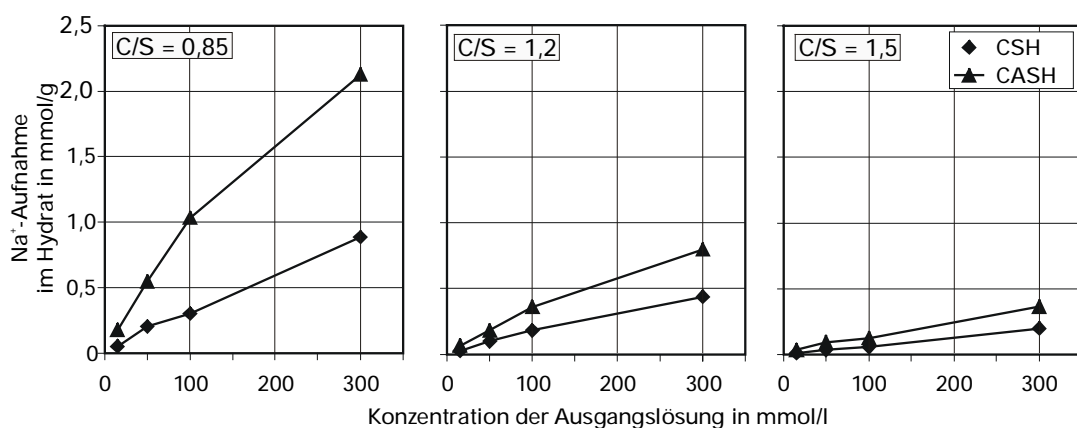


Bild 2.10: Einfluss des Alkaliangebots aus der Lösung, des Aluminiumeinbaus und des Ca/Si-Verhältnisses auf die Alkalisorption von CSH-Phasen [Hon 02]

Im Zementstein lässt sich das mittlere Ca/Si-Verhältnis der Reaktionsprodukte mittels rasterelektronenmikroskopischer Verfahren in Kombination mit energie- oder wellenlängendispersiven Analysesystemen erfassen. Der Einfluss verschiedener Hauptbestandteile auf das Ca/Si-Verhältnis der CSH-Phasen war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, von denen einige in Tafel A 34 zusammengestellt sind. Aus der Zusammenstellung geht hervor, dass die Reaktionsprodukte des Portlandzementsteins das höchste Ca/Si-Verhältnis aufweisen. Der Austausch von Klinker gegen andere Hauptbestandteile führt erwartungsgemäß zur Bildung calciumärmerer Reaktionsprodukte. Die stöchiometrische Zusammensetzung variiert dabei mit der Art des

Hauptbestandteils, dessen chemischer Zusammensetzung und dessen Gehalt im Zement.

Die von den verschiedenen Autoren gemessenen Werte unterscheiden sich z. T. beträchtlich. So wurden z. B. für Portlandzementsteine Ca/Si-Verhältnisse zwischen 1,5 – 2,1 bestimmt. Eine Ursache für die relativ große Streuung liegt u. a. in der Analysentechnik. Die CSH-Phasen sind auf nm-Ebene mit anderen Phasen wie z. B. AFt, AFm oder  $\text{Ca(OH)}_2$  eng verwachsen. Aufgrund des im Vergleich zu den Reaktionsprodukten großen Durchmessers des Elektronenstrahls und der Eindringtiefe der Elektronen, werden bei der Analyse immer auch andere Phasen erfasst. Daher handelt es sich bei den erhaltenen Werten in der Regel um Mischgrößen verschiedener Phasen [Bon 94, Har 87, Tay 85, Tay 85a]. Diese Vermischung lässt sich in gewissen Grenzen vermeiden, wenn nur diejenigen CSH-Phasen betrachtet werden, die innerhalb der ursprünglichen Klinkerkörner gebildet wurden („inneres Produkt“). Es ist jedoch fraglich, ob allein das innere Produkt die Zusammensetzung der Zementsteinmatrix repräsentativ widerspiegelt.

Der an den synthetisierten CSH-Phasen nachgewiesene Zusammenhang zwischen dem Ca/Si-Verhältnis der CSH-Phasen und der Alkalibindung hat sich auch in den Untersuchungen an Zementsteinen bestätigt (Bild 2.11, Tafel A 34). Danach steigt die Alkaliaufnahme mit abnehmendem Ca/Si-Verhältnis an. Bei der Bewertung dieser Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass die Analyse der Alkaliverteilung im Zementstein mit einigen präparativen Problemen behaftet ist. Vor der Analyse müssen die Zementstein- oder Mörtelproben getrocknet werden. Dabei verdampft die Porenlösung und die darin befindlichen Alkalien bilden einen Niederschlag im Porensystem und auf den CSH-Phasen [Hon 99, Duc 95]. Da in keiner der vorliegenden Literaturstellen vor der Analyse ein Austausch der Porenlösung vorgenommen wurde, kann davon ausgegangen werden, dass die gemessenen Werte in der Regel zu hoch sind. Um die Aussagekraft der Analyseergebnisse zu erhöhen, müsste vor der Präparation ein Austausch der Porenlösung vorgenommen werden. Dabei ist jedoch nicht auszuschließen, dass sich dabei die Sorptionseigenschaften der CSH-Phasen verändern und somit zu geringe Alkaligehalte gemessen werden [Hon 99].

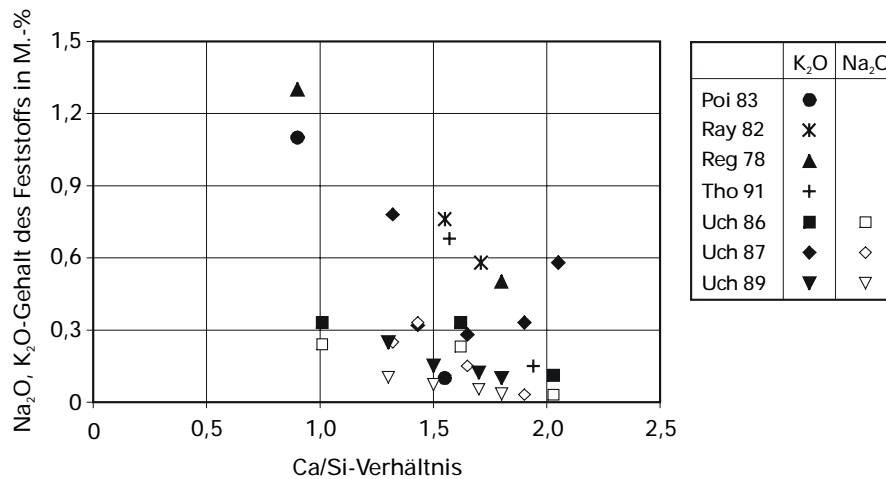


Bild 2.11: Einfluss des Ca/Si-Verhältnisses auf die Alkalibindung im Zement, Daten mit EDX; EPMA

### 2.3.1.1 Unterschiede bei der Aufnahme von Natrium und Kalium

Synthetisch hergestellte CSH-Phasen nehmen unabhängig vom Ca/Si-Verhältnis mehr Lithium als Natrium oder Kalium auf [Iwa 01, Sta 89, Bha 78]. Mehrere Untersuchungen ergaben, dass sich die Sorption von Natrium und Kalium nicht unterscheidet [Hon 02, Hon 99, Sta 89, Bha 78]. Dagegen fanden Iwaida et al. [Iwa 01] eine abnehmende Tendenz der Alkaliaufnahme in den CSH-Phasen in der Reihenfolge  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ . D. h., die Sorptionsneigung sinkt umgekehrt proportional zum Radius der hydratisierten Ionen. Die Autoren führen dieses Verhalten auf die elektrostatische Anziehung zurück.

Die Beurteilung der Alkaliaufnahme in den Reaktionsprodukten von Zementsteinen wurde meist anhand von Porenlösungsuntersuchungen durchgeführt. Entsprechend den synthetisierten CSH-Phasen wird auch bei den Hydratationsprodukten der Zementsteine eine verstärkte Aufnahme von Lithium festgestellt. Aus Untersuchungen von Ong [Ong 90] geht hervor, dass bei Zusatz von Lithium zum Zementleim mehr als 50 % des Lithiums in die CSH-Phasen eingebunden wird. Ferner zeigen Untersuchungen von Barneyback [Bar 81], dass der Zusatz von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zum Mörtel zu einer deutlichen Bindung von Lithium führt, während die Konzentration des Natriums und Kaliums in der Porenlösung von dem Zusatz nahezu unbeeinflusst bleibt.

Zum Sorptionsverhalten von Natrium und Kalium liegen z. T. widersprüchliche Ergebnisse vor. Glasser [Gla 85] geht davon aus, dass sich die Affinität der Hydratphasen zu den verschiedenen Alkalien mit dem Ca/Si-Verhältnis verändert. Demnach binden calciumreiche CSH-Phasen, wie sie im Portlandzementstein vorliegen, bevorzugt Natrium. An die bei der latent-hydraulischen und puzzolanischen Reaktion ge-

bildeten calciumarmen CSH-Phasen wird demgegenüber vorwiegend Kalium gebunden. Eine bevorzugte Bindung von Kalium in den Reaktionsprodukten silica-haltiger Zementsteine wurde auch in den Untersuchungen von [Pag 83] und [Lar 90] nachgewiesen. Es wurde jedoch kein Zusammenhang mit der stöchiometrischen Ausbildung der CSH-Phasen erkannt.

### **2.3.2 Bindung an Zeolithen**

Zeolithe sind Aluminosilicate, in denen die Ringsysteme der  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tetraeder kanalartig miteinander verknüpft sind. Sie enthalten große Kanäle, entlang derer reversible Ionenaustauschprozesse und - zumindest zeitlich begrenzt - die Aufnahme von Alkalien möglich sind. Sie zählen zu den Gerüstsilicaten und werden je nach strukturellem Aufbau in Würfel-, Faser- und Blätterzeolithe unterteilt [Roe 91].

Über die Bildung von Zeolithen in alkaliaktivierten Hüttensanden wurde zum ersten Mal von Glukhovski et al. [Glu 80] berichtet. Auch andere Autoren bestätigen die Bildung dieser Phasen bei der Reaktion des Hüttensands [Kri 92, Mal 86]. Nocun-Wczelik [Noc 99] synthetisierte CASH-Phasen im Temperaturbereich von 160-240 °C. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass bei hohem Natriumangebot und relativ geringem Siliciumangebot der Würfelzeolith Analcim ( $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]\text{H}_2\text{O}$ ) gebildet wird.

Im Gegensatz dazu konnten Wang et al. [Wan 00, Wan 95] keine Bildung zeolithähnlicher Phasen bei der Hydratation wasserglas- oder NaOH aktivierter Hüttensande nachweisen. Nach diesen Untersuchungen bilden sich bei der Reaktion des Hüttensandes in erster Linie CSH-Phasen mit niedrigem Ca/Si-Verhältnis und hydrotalkitähnliche Verbindungen ( $\text{M}_4\text{A}_2\text{H}_{13}$ ). Die Alkaliaufnahme beschränkt sich nach diesen Untersuchungen auf die Zwischenschicht der CSH-Phasen.

## **2.4 Alkali-Kieselsäure-Reaktion**

Werden Gesteinskörnungen mit alkaliempfindlichen Bestandteilen im Beton eingesetzt, kann es unter bestimmten Voraussetzungen, wie z. B. einem hohen Alkaligehalt des Betons und hoher Feuchtigkeit, zu einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) kommen. Als alkaliempfindlich gelten mikro- oder kryptokristalline Varietäten und Modifikationen der Kieselsäure, die mit der Porenlösung unter Bildung eines quellfähigen Alkali-Kiesel-Gels reagieren [Spr 98]. Das Ausmaß und der Ablauf der Reaktion hängen von der Menge, der Porosität und der Korngröße der al-

kaliempfindlichen Bestandteile der Gesteinskörnung ab. Ein wesentlicher Einflussfaktor ist dabei die Alkalität der Porenlösung [Spr 98].

Der Reaktionsablauf der AKR ist in Bild 2.12 vereinfacht dargestellt [Wan 91]. An der Oberfläche der Gesteinskörnung werden Alkali- oder Calciumionen an den Silanolgruppen ( $\equiv\text{Si-O}^-$ ) angelagert. Durch den Angriff von  $\text{OH}^-$ -Ionen brechen auch im Inneren des Kornes Sauerstoffbrücken ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ) auf. Dadurch sinkt der Vernetzungsgrad innerhalb des Kornes. Die negativen Ladungen der dabei entstehenden  $\equiv\text{Si-O}^-$ -Gruppen werden durch gleichzeitig eindringende Alkaliionen abgesättigt. Da die Ionen immer in einer Hydrathülle transportiert werden, steigt der Wassergehalt innerhalb des Kornes und führt zu einer Aufweitung des Netzwerks [Den 79]. Unter der Voraussetzung, dass weiterhin Alkalihydroxid zur Verfügung steht, schreitet die Reaktion unter Bildung eines Alkali-Kiesel-Gels fort. Im Gegensatz zum chemischen Ablauf der Reaktion ist der Mechanismus, der zum Quellen des Gels und damit zur schädigenden Rissbildung im Beton führt, umstritten. Ungeklärt ist vor allem die Rolle des Calciums bei der Bildung eines quellfähigen Gels [Ble 98, Kaw 98, Kaw 98a, Tho 98, Dia 96, Wan 91, Cha 79, Pow 55].

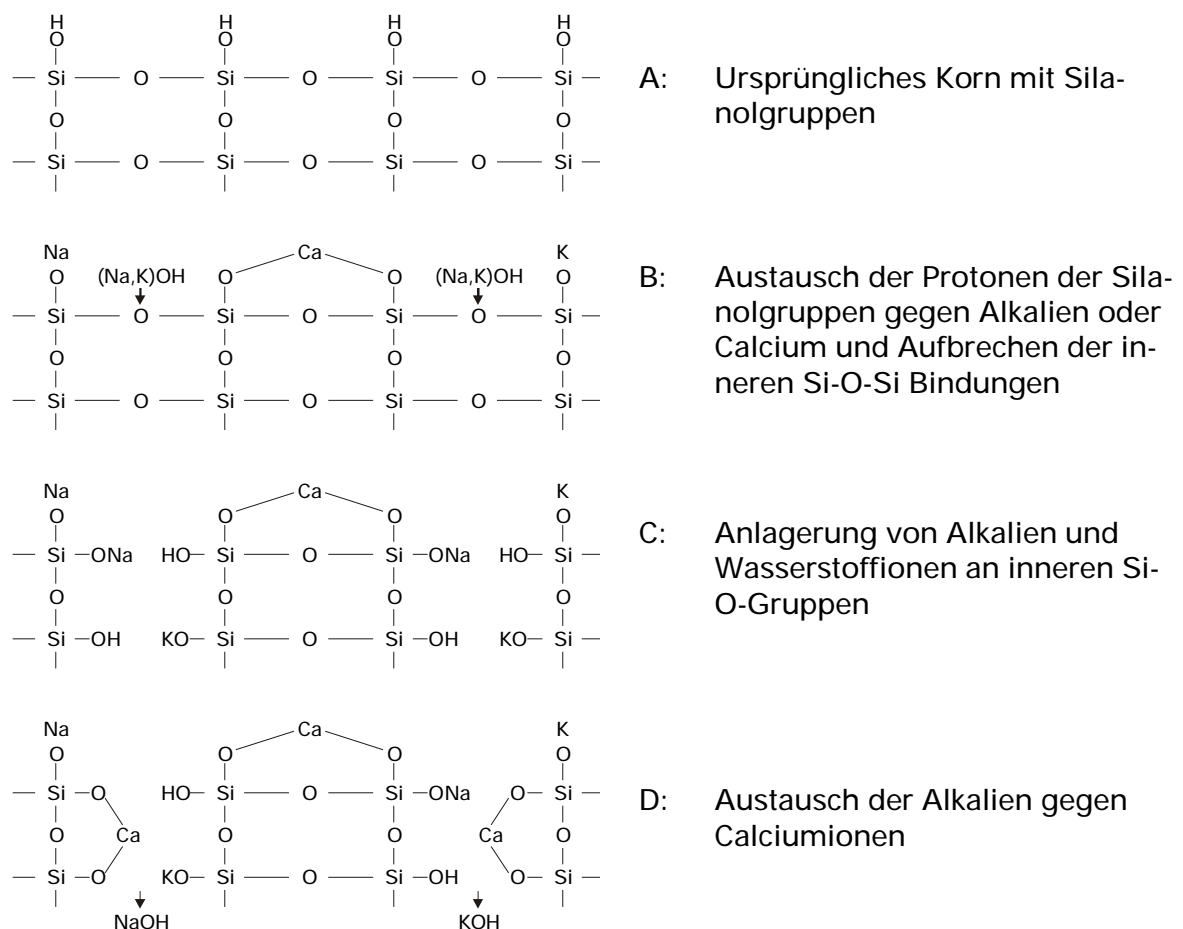


Bild 2.12: Ablauf der Alkali-Kiesel-säure-Reaktion nach [Wan 91]



Grundvoraussetzung für den Ablauf der Reaktion ist das Lösen der reaktiven Kieselsäure. Prinzipiell steigt die Löslichkeit der Kieselsäure mit zunehmendem pH-Wert der angreifenden Lösung. Es gibt jedoch Hinweise darauf, dass nicht nur der pH-Wert der Porenlösung, sondern auch die Art der in der Porenlösung enthaltenen Alkalien den Reaktionsablauf beeinflussen.

Untersuchungen von [Pik 55] und [Nis 89] zeigten, dass Kieselsäure in NaOH-haltigen Lösungen schneller gelöst wird als in gleich stark konzentrierten KOH-haltigen. In einigen Fällen ergaben auch Dehnungsmessungen an Mörtelprismen, dass bei gleichem Gesamtalkaligehalt die Dehnung in den mit natriumreichen Zementen hergestellten Mörteln höher ist als in den mit kaliumreichen Zementen hergestellten [Oka 88, Cha 87, Cha 86, Asa 86, Nak 84]. Darüber hinaus ist aus zahlreichen Untersuchungen die dehnungsmindernde Wirkung des Lithiums auch bei gleichbleibendem pH-Wert bekannt [Qin 95, Sta 92, Ong 90, Sak 89].

Die Reaktionsmechanismen, die zu der positiven bzw. negativen Wirkung der verschiedenen Alkalien führen, sind bislang noch ungeklärt. Vor diesem Hintergrund stellt die Zusammenfassung des Alkaligehalts der Zemente zum  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Äqu}}$  bzw. die ausschließliche Betrachtung des pH-Werts der Porenlösung möglicherweise eine zu starke Vereinfachung dar.

## ***2.5 Zusammenfassung, offene Fragen und Zielsetzung***

Die Literaturübersicht zeigt, dass bereits zahlreiche, z. T. aber sehr widersprüchliche Erkenntnisse über den Einfluss latent-hydraulischer und puzzolanischer Bestandteile auf die Porenlösungszusammensetzung vorliegen. Da für die Auslösung einer schädigenden AKR vor allem der pH-Wert der Porenlösung entscheidend ist, beschränken sich die meisten der bislang durchgeführten Untersuchungen ausschließlich auf die Betrachtung der Alkalität. Dabei wird der Wasserhaushalt nicht berücksichtigt. Auf dieser Basis ist daher keine zuverlässige Aussage über den wirksamen Alkalianteil eines Zements möglich. Eine vergleichende Betrachtung des Einflusses verschiedener Zementbestandteile wird durch die sehr unterschiedlichen Versuchsbedingungen erschwert.

Die Alkalität der Porenlösung wird in erheblichem Maße von der Zementzusammensetzung beeinflusst. In der Regel führt ein Austausch des Klinkers gegen latent-hydraulische oder puzzolanische Stoffe zu einer Minderung der Alkalität. Die Wirkung der verschiedenen Hauptbestandteile unterscheidet sich dabei z. T. deutlich.

Anhand der Literaturdaten ist es jedoch nicht möglich, deren Wirkung eindeutig zu beschreiben. Aus den vorliegenden Untersuchungen lassen sich verallgemeinernd die folgenden Schlüsse ziehen:

- Über den Einfluss von Hüttensand auf die Alkalität der Porenlösung existieren vergleichsweise wenig Erkenntnisse. Seine Wirkung ist nicht geklärt. Während in einigen Untersuchungen die alkalibindende Wirkung des Hüttensands beschrieben wird, geht aus anderen hervor, dass Hüttensande Alkalien zum Alkalihaushalt beitragen.
- Auch die Wirkung der Flugasche ist nicht eindeutig beschrieben. Insbesondere die in den USA eingesetzten calciumreichen Flugaschen scheinen zur Alkalität der Porenlösung beizutragen. Dagegen wird bei Einsatz calciumarmer Aschen sowohl von einem Beitrag, von einem inerten Verhalten als auch einer geringfügigen Bindung berichtet.
- Silicastaub führt spontan zu einer starken Verringerung der Alkalität der Porenlösung, die langfristige Stabilität der Alkalibindung ist jedoch umstritten.

Auch zur Bindung von Alkalien sind einzelne Aspekte wie die Bindungskapazität stöchiometrisch unterschiedlicher CSH-Phasen in synthetischen Systemen untersucht worden. Ebenso ist der Einfluss von Zementhauptbestandteilen auf die Stöchiometrie der CSH-Phasen beschrieben. Die aus diesen Untersuchungen abgeleiteten Werte variieren aufgrund der sehr unterschiedlichen Zementzusammensetzungen und Analysentechniken jedoch beträchtlich. Es fehlen übergreifende, systematische Untersuchungen, in denen die Reaktionsmechanismen der verschiedenen Zementbestandteile und deren Einfluss auf die Feststoffphase in Zusammenhang mit dem in der Porenlösung gelösten Alkalianteil betrachtet werden. Zur zielorientierten Entwicklung neuer Zemente mit NA-Eigenschaften ist es jedoch notwendig, die Erkenntnisse über das Zusammenwirken der Lösungs- und Bindungsvorgänge im Zementstein zu erweitern.

Ziel der im Folgenden beschriebenen Untersuchungen ist es daher, den Zusammenhang zwischen dem wirksamen Alkaligehalt von Komposit- und Hochofenzementen und den Reaktionen der verschiedenen Zementbestandteile bei der Hydratation systematisch zu analysieren (Bild 2.13). Anhand von Porenlösungsanalysen wird zunächst rein phänomenologisch der wirksame Alkalianteil verschiedener Zementsteine betrachtet. Um das dynamische Zusammenspiel zwischen Lösungs- und Bin-

dungsvorgängen zu erfassen, werden parallel zu der Porenlösung der Reaktionsfortschritt und die bei der Reaktion gebildeten Reaktionsprodukte charakterisiert.

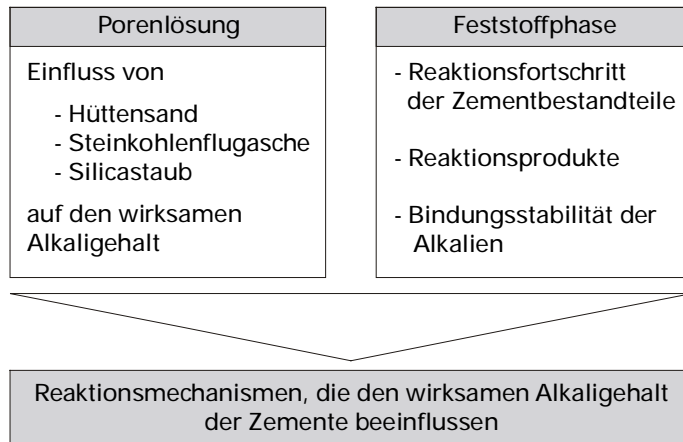


Bild 2.13: Schematische Darstellung der Vorgehensweise und des Arbeitsziels

### 3 Versuchsdurchführung

#### 3.1 Vorgehensweise

Die durchgeführten Untersuchungen gliederten sich in drei Abschnitte. Tafel 3.1 gibt einen Überblick über die verwendeten Ausgangsstoffe, die Versuchziele und die Prüfgrößen. Im ersten Teil der Versuche wurden in Abhängigkeit von der Hydratationsdauer (max. 1 Jahr) die Porenlösung und die Feststoffphase verschiedener Portland-, Komposit- und Hochofenzementsteine untersucht. Die Versuche sollten Aufschluss über die Alkalifreisetzung bei der Reaktion der Ausgangsstoffe sowie die Alkalibindung durch die Bildung neuer Reaktionsprodukte geben. Anhand einer Bilanz der gebundenen und gelösten Alkalianteile wurden die Einsatzstoffe hinsichtlich ihres Beitrags zum wirksamen Alkaligehalt bewertet. Durch Einsatz von Klinkern mit unterschiedlichem Gesamtalkaligehalt bzw. durch eine Dotierung mit KOH und NaOH wurde geprüft, wie sich der wirksame Alkalianteil in Abhängigkeit vom Alkaliangebot verändert.

Tafel 3.1: Überblick über das Versuchsprogramm

Eingesetzte Stoffe	Ziele	Prüfgröße / -methode
1) Einflüsse auf den Alkalihaushalt im Zementstein		
K1, K2, Z3 S1, S2, S3 (20 – 80 M.-%) V1, V2 (20 – 60 M.-%) D, D2 (D2=Slurry) (5 – 15 M.-%) Q (10 M.-%) LL (50 M.-%)	wirksamer Alkaligehalt	Porenlösungszusammensetzung (IC)
	Reaktionsfortschritt der Hauptbestandteile	Ca(OH) <sub>2</sub> -Gehalt (STA)
		w <sub>c</sub> /w <sub>f</sub> (STA, TV / GV)
		Reaktionsgrad H / F (Sel. Lösen)
	Reaktionsprodukte	Ca/Si-Verhältnis der CSH-Phasen Elementverteilung im Zementstein (Mikrosonde)
	Stabilität der Alkalibindung	Auslaugungsverhalten (Elution)
2) Alkalibindung durch latent-hydraulische bzw. puzzolanische Reaktionsprodukte		
S, V, D, Q + NaOH, KOH (+ Ca(OH) <sub>2</sub> )	Bindungsvermögen	Porenlösungszusammensetzung (IC) Reaktionsprodukte (XRD, REM)
3) Bindungsvermögen einzelner Feststoffphasen (Syntheseprodukte)		
CSH, MAH + NaOH, KOH	Bindungsvermögen	Alkaliionenkonzentration der überstehenden Lösung (IC)

K = Klinker, Z = großtechnisch hergestellter Portlandzement, S = Hüttensand, V = Flugasche, D = Silicastaub, Q = Metakaolin, LL = Kalksteinmehl, CSH = Calciumsilicathydrat, MAH = hydrotalkitähnliche Phasen

Im zweiten Teil stand das Verhalten der weiteren Zementhauptbestandteile außer Klinker im Vordergrund. Die Hauptbestandteile wurden dazu in Systemen, die außer diesen Bestandteilen nur Alkalihydroxid und / oder  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  enthielten, untersucht. Ziel dieser Versuche war es einerseits, die Bindungskapazität der Reaktionsprodukte der latent-hydraulischen und puzzolanischen Stoffe zu beurteilen. Zum anderen sollte untersucht werden, ob und welche alkalibindenden Produkte bei der Reaktion entstehen.

Im dritten Versuchsteil wurde das Alkalibindungsvermögen einiger Feststoffphasen im Zementstein beurteilt. Die Versuche wurden an synthetisierten CSH-Phasen mit unterschiedlicher stöchiometrischer Zusammensetzung und hydrotalkitähnlichen Phasen (MAH), die sich bei der Reaktion des Hüttensands bilden, durchgeführt. Es sollte erfasst werden, wie sich das Bindungsvermögen in Abhängigkeit von dem Alkaliangebot aus der Lösung verändert.

### ***3.2 Auswahl und Charakterisierung der Ausgangsstoffe***

Im Folgenden werden die für die Auswahl der Ausgangsstoffe wesentlichen Parameter vorgestellt. An allen Ausgangsstoffen wurden die chemische und mineralogische Zusammensetzung sowie die granulometrischen Eigenschaften bestimmt (Tafel A1, Tafel A2). Die Röntgenbeugungsdiagramme sind in Bild B 1 bis Bild B 10 dargestellt. Die dafür eingesetzten Verfahren sind ausführlich in Kapitel 3.4 beschrieben.

#### ***3.2.1 Klinker***

Die Versuchszemente wurden aus zwei großtechnisch gebrannten Portlandzementklinkern K1 und K2 aus deutschen Zementwerken hergestellt. Ausgewählt wurden zwei Klinker, die sich bei ähnlichem Sulfatisierungsgrad deutlich in ihrem Alkaligehalt ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Agu}}$ ) unterscheiden (Tafel A 1). Die Klinker wurden auf eine spezifische Oberfläche von  $(3700 \pm 100) \text{ cm}^2/\text{g}$  nach Blaine mit ähnlichem Lageparameter und Steigungsmaß aufgemahlen (Tafel A 2). An den Portlandzementklinkern K1 und K2 wurde der unmittelbar lösliche Alkalisulfatanteil gemäß ASTM C114 durch zehnminütige Elution in destilliertem Wasser bestimmt (Tafel 3.2).

In Deutschland produzierte Klinker sind aufgrund der Lagerstättenbeschaffenheit durch einen relativ niedrigen Natriumgehalt gekennzeichnet [VDZ 01]. Um den Einfluss eines erhöhten Natriumangebots beurteilen zu können, wurde zusätzlich ein europäischer, großtechnisch hergestellter Portlandzement (Z3) in die Versuchsreihen

aufgenommen. Um einen repräsentativen Überblick über die Alkalifreisetzung von Portlandzementen zu erhalten, wurden in einer Versuchsreihe zehn weitere Portlandzemente mit variierendem Gesamtalkaligehalt eingesetzt (vgl. Kap. 4.2.1.2).

Tafel 3.2: Unmittelbar löslicher Alkalianteil der Klinker K1 und K2

Klinker	Gesamtgehalt		Unmittelbar löslicher Alkalianteil (ASTM C114)	
	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
	M.-%			
K1	0,14	0,95	0,06	0,62
K2	0,19	1,22	0,05	0,92

### 3.2.2 Hüttensand

Die Hüttensande (S) stammen aus einem deutschen (S1), einem niederländischen (S2) und einem österreichischen (S3) Hochofen. Bei ihrer Auswahl standen der Alkaligehalt und die Basizitätszahl, die das Verhältnis von basischen zu sauren Bestandteilen des Hüttensands beschreibt (Tafel 3.3), im Vordergrund. Die Basizitätszahl der Hüttensande steigt in der Reihenfolge S3 < S1 < S2. Hüttensand S3 repräsentiert mit einem Na<sub>2</sub>O<sub>Aqu</sub> von 1,25 M.-% einen Hüttensand mit hohem Alkaligehalt während die Hüttensande S1 und S2 eher geringe Alkaligehalte aufweisen.

Tafel 3.3: Kenngrößen der Hüttensande (GV-haltig)

Hütten-sand	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Aqu</sub>	Basizitätszahl	
	M.-%			(C+A+M)/S <sup>1)</sup>	(C+M)/S <sup>2)</sup>
S1	0,29	0,38	0,54	1,80	1,45
S2	0,41	0,39	0,67	2,11	1,58
S3	0,41	1,25	1,23	1,42	1,18

<sup>1)</sup> BS 6699 : 1992: Specification for ground granulated blastfurnace slag for use with portland cement

<sup>2)</sup> EN 197-1 : 2000

Die Röntgenbeugungsdiagramme in den Bildern B3 bis B5 (siehe Anhang) verdeutlichen, dass die Hüttensande überwiegend glasig erstarrt sind. Das durch die Glasphase hervorgerufene Maximum der Untergrunderhöhung im Beugungsdiagramm liegt bei allen Hüttensanden zwischen 20 und 35 °(2θ). Während bei Hüttensand S1 keine kristallinen Bestandteile nachgewiesen werden konnten, enthält Hüttensand S3 geringe Anteile von Åkermanit (C<sub>2</sub>MS<sub>2</sub>). Hüttensand S2 enthält Anteile von Tricalciumsilicat, das vermutlich durch Verunreinigungen in den Hüttensand gelangt ist.

Für die Versuchszemente wurden die Hüttensande auf eine spezifische Oberfläche von  $(3500 \pm 100) \text{ cm}^2/\text{g}$  mit ähnlichem Steigungsmaß und Lageparameter aufgemahlen (Anhang: Tafel A 2). Da die Reaktionsgeschwindigkeit des Hüttensands u. a. von seiner Feinheit beeinflusst wird, wurden zur Beschleunigung der Reaktion die in den klinkerfreien Systemen eingesetzten Hüttensande auf eine Feinheit von  $(4500 \pm 100) \text{ cm}^2/\text{g}$  aufgemahlen.

### 3.2.3 Steinkohlenflugasche

Die Steinkohlenflugaschen (V) stammen aus zwei deutschen Kraftwerken mit Trockenfeuerung. Ihre Eigenschaften entsprachen den Anforderungen nach EN 197-1 : 2000. Auswahlkriterium bei den Flugaschen war ihr Gehalt an Alkalien. V1 repräsentiert eine Flugasche mit mittlerem ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu}} = 1,69 \text{ M.-%}$ ), V2 eine mit hohem Alkaligehalt ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu}} = 3,00$ ). Die Röntgenbeugungsdiagramme zeigen, dass die Flugaschen neben der Glasphase kristalline Anteile von Quarz, Mullit, Hämatit, Magnetit und Anhydrit enthalten. Das Maximum der Untergrunderhöhung in den Beugungsdiagrammen liegt bei  $24^\circ (2\theta)$ . Die Flugaschen weisen eine spezifische Oberfläche von  $(3800 \pm 100) \text{ cm}^2/\text{g}$  (V1) bzw.  $(3040 \pm 100) \text{ cm}^2/\text{g}$  (V2) auf (Anhang: Tafel A 2).

Als reaktiv können in der Flugasche nur die glasigen Bestandteile betrachtet werden. Um deren Zusammensetzung zu bestimmen, wurde die Flugasche gemäß EN 196-2 : 1995 in Kalilauge und Salzsäure gelöst. Der mit diesem Verfahren bestimmte Glasgehalt beträgt 68 % bei Flugasche V1 bzw. 81 % bei Flugasche V2. Aus der Differenz zwischen der chemischen Zusammensetzung der Ausgangsflugasche und des Rückstands sowie dessen Anteil an der Flugasche wurde die Zusammensetzung des reaktiven Glases berechnet (Anhang: Tafel A 3). Im Vergleich zu der Gesamtzusammensetzung der Flugasche ist der Glasanteil an Aluminium verarmt und stark an Alkalien angereichert. Das Glas von Flugasche V1 weist ein  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu}}$  von 2,30 M.-%, das von Flugasche V2 ein  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu}}$  von 3,56 M.-% auf.

Für die Mikrosondenuntersuchungen wurde ein Flugascheglas im Labor hergestellt, dessen Zusammensetzung ungefähr der Glasphase der Flugasche V1 entsprach (Anhang: Tafel A 3). Dazu wurde Flugasche V1 mit Quarzmehl, Calcium-, Natrium- und Kaliumcarbonat dotiert, aufgeschmolzen und in einer Laborgranulationsanlage der Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken granuliert. Wie aus dem Röntgenbeugungsdiagramm hervorgeht, ist das Granulat glasig erstarrt. Es enthält jedoch elementares Eisen, das durch Reduktion bei der Aufschmelzung im Graphittiegel

entstanden ist (Anhang: Bild B 8). Für den Einsatz im Zement wurde das Glas in einer Scheibenschwingmühle aufgemahlen, das Eisen magnetisch entfernt und, wie in Kap. 3.3.1.1 beschrieben, verarbeitet.

### **3.2.4 Silicastaub**

Silicastaub D1 wurde den Zementen als Pulver zugesetzt. Er entsprach den Anforderungen nach EN 197-1. Der Gehalt an  $\text{SiO}_2$  in dem Silicastaub liegt bei rd. 90 %. Das Röntgenbeugungsdiagramm zeigt, dass der Silicastaub neben amorphen Phasen geringe Anteile von Quarz, Christobalit und kubischem SiC enthält (Anhang: Bild B 9). Das Maximum des Glasbuckels liegt bei etwa  $22^\circ$  (2 $\theta$ ).

Bei dem trocken zugesetzten Silicastaub gelang keine vollständige Dispergierung der vorhandenen Agglomerate im Zement. Agglomerate von Silicastaub können im Zementstein wie ein reaktiver Zuschlag wirken [Mar 00, Sha 94, Pet 92]. Bei den Auspressversuchen konnte nicht ausgeschlossen werden, dass ein bei der Reaktion der Silicastaubagglomerate gebildetes Gel durch den Auspressdruck in die Porenlösung gelangt und dadurch in den Lösungen eine zu hohe Alkaliionenkonzentration bestimmt wird. Eine homogene Verteilung des Silicastaubs gelingt nur, wenn der Zusatz in Form einer Suspension erfolgt [Mar 02]. In einer Versuchsreihe wurde daher zum Vergleich die Porenlösung von Zementsteinen untersucht, die mit einer Silicastaubsuspension (Slurry D2) hergestellt wurden. Der Feststoffgehalt der Suspension betrug 45 M.-%. Die chemische Analyse der getrockneten Slurry ist Tafel A 1 im Anhang zu entnehmen.

### **3.2.5 Metakaolin**

Für die Versuche wurde ein handelsüblicher Metakaolin (Q) mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 42,1 M.-% und einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von 51,8 M.-% eingesetzt. Wie die Röntgenbeugungsanalyse in Bild B 10 verdeutlicht, enthält der Metakaolin neben den amorphen Bestandteilen kristalline Anteile von Quarz, Orthoklas und Muskovit. Das Maximum des amorphen Bereichs liegt bei ca.  $25^\circ$  (2 $\theta$ ).

### **3.2.6 Kalksteinmehl**

Als inerter Vergleichsstoff wurde Kalksteinmehl (LL) eingesetzt. Der aus dem CaO-Gehalt (55,2 M.-%) berechnete Calciumcarbonatanteil des Kalksteins liegt bei 98,6 M.-%. Das Mehl weist einen Kaliumgehalt von 0,02 M.-%  $\text{K}_2\text{O}$  und einen Natri-



umgehalt von 0,01 M.-%  $\text{Na}_2\text{O}$  auf. Für den Einsatz im Zement wurde das Kalksteinmehl auf eine spezifische Oberfläche von  $(4500 \pm 100) \text{ cm}^2/\text{g}$  aufgemahlen.

### 3.3 Probenpräparation

#### 3.3.1 Untersuchungen am Zementstein

##### 3.3.1.1 Herstellen der Versuchszemente und Prüfkörper

Aus den Ausgangsstoffen wurden Zemente mit unterschiedlichem Mischungsverhältnis hergestellt. Um das Verhalten der Zementbestandteile unter extremen Randbedingungen zu erfassen, wurden dabei auch Zusammensetzungen gewählt, die in der Praxis unüblich sind (Tafel 3.4). Das Sulfatträgergemisch bestand aus natürlichem Anhydrit und Halbhydrat im Verhältnis 30 : 70, da sich diese Zusammensetzung hinsichtlich des Verarbeitbarkeitsverhaltens der Portlandzemente Z1 und Z2 als optimal herausstellte. Der Gesamtsulfatgehalt aller Zemente betrug 3,0 M.-%. Um eine homogene Verteilung des Sulfatträgergemischs im Zementstein zu gewährleisten, wurde es gemeinsam mit dem Klinkeranteil der Zemente durch ein  $125 \mu\text{m}$ -Sieb gestrichen. Die abschließende Mischung und Homogenisierung mit den anderen Zementhauptbestandteilen erfolgte in einem Eirich-Mischer mit einer Mischdauer von 30 min. Von allen Zementen wurde die Mörteldruckfestigkeit gemäß DIN 196-1 bestimmt (Anhang: Tafel A 4)

Tafel 3.4: Zusammensetzung der untersuchten Kompositzemente

Hauptbestandteil		Anteil	Klinker / Portlandzement		
			K1	K2	Z3
Hüttensand	S1	M.-%	20, 40*, 80	40	40
	S2		40, 80	40	
	S3		40, 80	40	
Flugasche	V1		20, 40*, 60	40	40
	V2		40		
Silicastaub	D1		5, 10*, 15	10	10
	D2		10	10	
Metakaolin	Q		10		
Kalksteinmehl	LL		50	50	

\* Versuchserie zusätzlich mit Dotierung mit NaOH und KOH

Aus den Zementen wurden Zementleime mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 0,50 hergestellt. Um den Einfluss eines stark erhöhten Alkaliangebots zu untersuchen, wurden in einer Versuchsreihe die mit Klinker K1 hergestellten Zemente durch

Zusatz von KOH bzw. NaOH zum Zugabewasser aufdotiert. Durch die Dotierung wurde der Kaliumgehalt des Zementleims auf 2,4 bis 2,6 M.-%  $K_2O$ , der Natriumgehalt auf rd. 0,6 M.-%  $Na_2O$  eingestellt.



Bild 3.1: Prüfkörper für das Auspressen der Porenlösung und die Zementsteinuntersuchungen

Für die Gewinnung der Porenlösung und die Feststoffuntersuchungen wurde der Zementleim in luftdicht verschließbare 300 ml Polyethylenflaschen (PE-Flaschen) abgefüllt. Der Zementleim wurde bis unmittelbar unter den Flaschenhals eingefüllt und mit einem gelochten Stopfen so verschlossen, dass Leim aus der Bohrung herausquoll. Hierdurch wurde vermieden, dass größere Luftblasen im Leim eingeschlossen wurden. Die Bohrung wurde anschließend mit einem kleineren Stopfen verschlossen. Beim Einfüllen musste bei Zementen, die eine hohe Viskosität aufwiesen (silicastaubhaltige Zemente) eine leichte Verdichtung durch Rütteln vorgenommen werden. Um Entmischungen des Zementleims zu vermeiden, wurden die Prüfkörper mindestens 24 h, bei kürzeren Hydratationszeiten bis zum Erreichen des Prüftermins, langsam in einem Rhönrad rotiert. Die Lagerung der Prüfkörper erfolgte in einer Klimakammer bei einer Temperatur von  $20 \pm 1$  °C. Für die Elutionstests (Kap. 3.3.1.4) und die Herstellung der Anschliffe für die Mikrosondenuntersuchungen (Kap. 3.4.9) wurden parallel dazu Prüfkörper in 100 ml-PE-Flaschen, wie oben beschrieben, hergestellt und gelagert.

Zum Prüftermin wurden die Flaschen aufgeschnitten und ein Teil des Prüfkörpers abgetrennt und zerkleinert (Bild 3.1). Einige Stücke des Materials wurden zur Bestimmung des Trockenverlusts direkt bei 105 °C getrocknet. Das restliche Material wurde in Aceton analysenfein aufgemahlen, das Aceton über eine Fritte abgesaugt und anschließend die Probe 3 – 4 mal mit Diethylether gespült. Das Pulver wurde so lange gemörsert, bis der Diethylether nahezu vollständig verdampft war. Um eine Carbonatisierung der Proben zu vermeiden, wurden die Proben anschließend mit Argon überspült und bis zur Analyse luftdicht verschlossen gelagert.

Die im Folgenden verwendeten Kurzbezeichnungen sind wie folgt zu lesen: Portlandzemente bzw. -steine werden mit Z gefolgt von der Nummer des verwendeten Klinkers bzw. Portlandzements abgekürzt. Die Kurzbezeichnung der Kompositzemente bzw. -steine beinhaltet den verwendeten Klinker oder Portlandzement, den verwendeten Hauptbestandteil und die ausgetauschte Klinkermenge. So beschreibt z. B. die Bezeichnung K1-S1-40 einen Zement oder Zementstein, bei dem 40 M.-% des Klinkers K1 gegen Hüttensand S1 ausgetauscht wurde.

### **3.3.1.2 Gewinnung der Porenlösung**

#### **3.3.1.2.1 Auspressverfahren**

Für das Auspressen wurde der untere zylindrische Teil der Prüfkörper verwendet. Es erfolgte nach dem von Longuet et al. entwickelten Verfahren [Lon 73]. Die Auspressvorrichtung ist in Bild 3.2 dargestellt. Sie besteht aus einer Bodenplatte, auf die der Drucktopf aufgesetzt wird und einem Stempel, durch den der Druck auf die Probe aufgebracht wird.

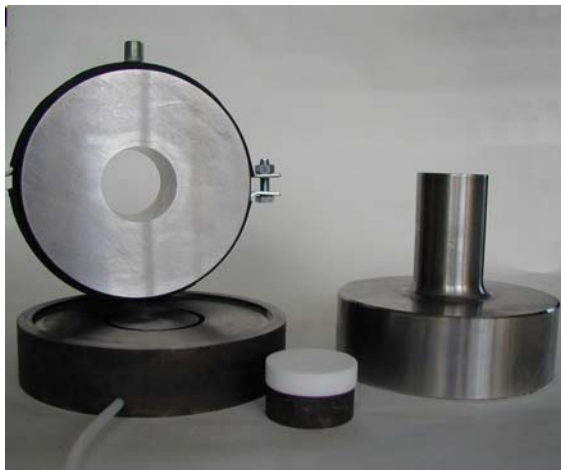


Bild 3.2: Auspressvorrichtung zur Gewinnung der Porenlösung

Die Größe der PE-Flaschen wurde so gewählt, dass die Zementsteinkörper ohne vorherige Zerkleinerung in die Bohrung des Drucktopfs eingesetzt werden konnten. Um zu vermeiden, dass beim Auspressen Porenlösung nach oben austritt, wurde beim Auspressen eine Teflonscheibe über dem Prüfkörper in die Bohrung eingesetzt. Zur Führung des Stempels wurde über der Teflonscheibe eine Stahlscheibe angeordnet. Die Porenlösung wurde über einen an der seitlichen Bohrung der Bodenplatte angebrachten Teflonschlauch in das Auffanggefäß geleitet.

Das Auspressen erfolgte unter einem maximalen Druck von 780 MPa. Wie Vorversuche gezeigt haben, ist die maximal gewinnbare Lösungsmenge von der Belastungsgeschwindigkeit und dem Alter der Proben abhängig. Daher wurden verschiedene

Druckprogramme für Proben mit einem Alter von bis zu 16 h und Proben älter als 16 h eingesetzt (Tafel 3.5).

Tafel 3.5: Druckprogramme beim Auspressen der Porenlösung

Alter des Zementsteins	Druck [MPa]	
	0 - 260	260 – 780
	Belastungsgeschwindigkeit kN/s	
≤ 16 h	1,7	20
> 16 h	20	1,7

Um in der Porenlösung enthaltene Zementsteinpartikel zu entfernen, wurden die Lösungen unmittelbar nach dem Auspressen über einen Teflon-Membranspritzenfilter mit einer Porengröße von 0,45 µm direkt in eine verschließbare Vorratsflasche filtriert. Zur Vermeidung einer Carbonatisierung wurde anschließend Argon in die Flaschen eingeleitet. Bis zur chemischen Analyse wurde der Kontakt mit der Umgebungsluft vermieden.

#### 3.3.1.2.2 Lösungsverfahren

Neben dem Auspressverfahren wurde in einigen Untersuchungen das Lösungsverfahren nach TGL 28 104/17 : 1989-08 eingesetzt. Diese Untersuchungen hatten zum Ziel, den mit dem Auspressverfahren bestimmten wirksamen Alkalianteil der Zementsteine mit einem druckfreien Verfahren zu vergleichen.

Dazu wurden in einem Polypropylen-Vierkantbecher 100,0 g Zement mit 100,0 g destilliertem Wasser 3 Minuten lang intensiv mit einem Glasstab gemischt. Anschließend wurde die Suspension mit Argon überspült, luftdicht verschlossen und bis zum Erreichen des Prüftermins bei einer Temperatur von  $20 \pm 1$  °C gelagert. Durch die Sedimentation des Feststoffs bildete sich in den Probengefäßen eine Zementsteinschicht mit überstehendem Wasser. Zum Prüftermin wurde die überstehende Lösung dekantiert, über einen Teflon-Membranspritzenfilter (0,45 µm) filtriert und analysiert.

#### 3.3.1.3 Herstellen der Zementsteinanschliffe

Zur Untersuchung des Ca/Si-Verhältnisses der CSH-Phasen sowie der Mikrostruktur des Zementsteins wurden aus den in den 100 ml PE-Flaschen hergestellten Zementsteinkörpern Plättchen von etwa 2 cm<sup>2</sup> gesägt, die eine Dicke von etwa 0,5 cm aufwiesen. Um die im Porensystem enthaltenen Alkalien zu entfernen, wurden die Plätt-

chen ca. 2 Tage in destilliertem Wasser gelagert. Anschließend wurden die eluierten Proben bei einer Temperatur von 60 °C über eine Dauer von mindestens 48 h getrocknet. Die Proben wurden unter Vakuum mit Epoxidharz (Araldit DY 026 SP) infiltriert. Die Aushärtung erfolgte bei Raumtemperatur.

Die eingebetteten Prüfkörper wurden auf einer 70 µm Kunststoffscheibe mit Kupfer-einlage (70 µm-Kulzerscheibe) plan geschliffen. Anschließend wurden sie mit 9 µm-, 6 µm-, 3 µm-, 1 µm- -Diamantpasten auf Kunststofftüchern feingeschliffen und mit 0,5 µm- und 0,25 µm-Diamantpaste poliert. Die Bearbeitungsdauer pro Behandlungsstufe betrug 30 min. Als Schmiermittel wurde dickflüssiges Parafin (Merck) verwendet. Die Anschliffe wurden nach jeder Polierstufe mit Ethanol im Ultraschallbad gereinigt. Die fertig polierten Schliffe wurden vor der Messung nochmals für mindestens 48 h bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet.

#### **3.3.1.4 Elutionstest am Zementsteingranulat**

Um die Bindungsstabilität der Alkalien zu erfassen, wurden die hydratisierten Zementsteinproben in destilliertem Wasser eluiert. Dazu wurde ein in einer 100 ml PE-Flasche hergestellter Zementsteinkörper zerkleinert und die Fraktion 1 – 3 mm abgesiebt. Von dieser Fraktion wurden 10 g in 50 ml destilliertem Wasser gelagert. Die Lagerungsdauer lag zwischen einem und sieben Tagen. Zum Prüftermin wurde das Eluat abfiltriert und die Natrium- und Kaliumkonzentration mittels Ionenchromatografie (vgl. Kap. 3.4.4) bestimmt. Aus der Konzentration des Eluats wurde der eluierbare Alkalianteil bezogen auf den wasserfreien Feststoff berechnet. Der Gehalt des Zementsteins an freiem und gebundenen Wasser wurde dazu, wie in Kap. 3.4.5 beschrieben, bestimmt. Die Ergebnisse der Elutionstests sind in der Tafel A 23 im Anhang zusammengestellt.

#### **3.3.2 Untersuchungen im klinkerfreien System**

Um die Wirkung der bei der Reaktion des Hüttensands, Flugasche und Silicastaub gebildeten Reaktionsprodukte getrennt von den Hydratphasen des Klinkers zu betrachten, wurden die Hauptbestandteile in Systemen, die nur  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und alkalihaltige Lösungen enthielten, untersucht. Bei den Versuchen stand einerseits die Beurteilung der Bindungskapazität der Reaktionsprodukte im Vordergrund (Kap. 3.3.2.1). Andererseits sollten die sich bildenden alkalihaltigen Verbindungen charakterisiert werden (Kap. 3.3.2.2).

### 3.3.2.1 Anregung unter zementsteinähnlichen Bedingungen

Ziel dieser Untersuchungen war es, die Alkalibindung durch die bei der latent-hydraulischen und puzzolanischen Reaktion gebildeten Hydratationsprodukte zu erfassen. Die Hydratationsbedingungen wurden so gewählt, dass sie denen in einem Zementsystem möglichst ähnlich waren. Hierzu wurden jeweils Hüttensand, Steinkohlenflugasche oder Silicastaub mit  $\text{Ca(OH)}_2$  in dem in Tafel 3.6 dargestellten Verhältnis gemischt. Bei den hüttensand- und steinkohlenflugaschehaltigen Bindemittelgemischen entsprach das Verhältnis von Hauptbestandteil zu  $\text{Ca(OH)}_2$  dem in Zementsteinen, bei denen 40 M.-% des Klinkers ersetzt wurden. In den silicastaubhaltigen Bindemittelgemischen entsprach das Verhältnis dem bei Austausch von 15 M.-% des Klinkers.

Tafel 3.6: Zusammensetzung der Bindemittelgemische und -leime

Hauptbestandteil	Verhältnis Hauptbestandteil : $\text{Ca(OH)}_2$	Wasserfest- stoffwert
Hüttensand	70 : 30	0,65
Flugasche	70 : 30	0,65
Silicastaub	53 : 47	1,30

Aus den Gemischen wurden durch Zugabe der in Tafel 3.7 dargestellten Lösungen Bindemittelleime hergestellt. Der Wasserfeststoffwert der hüttensand- und steinkohlenflugaschehaltigen Bindemittelleime betrug 0,65. In den silicastaubhaltigen wurde aus Verarbeitungsgründen ein Wasserfeststoffwert von 1,30 eingestellt. In den Versuchen sollte das Alkaliangebot bezogen auf den Hauptbestandteil konstant gehalten werden. Aufgrund des höheren Wasserfeststoffwerts wurden daher bei den silicastaubhaltigen Gemischen geringer konzentrierte Lösungen eingesetzt. Diese Lösungen sind in der Tafel mit \* gekennzeichnet.

Tafel 3.7: Zusammensetzung für die bei den Bindemittelleimen verwendeten Lösungen

Element	Lösung Nr.					
	1	2	3	1*	2*	3*
	Konzentration in mmol/l					
$\text{Na}^+$	70	294	102	9	34	92
$\text{K}^+$	299	59	439	34	147	19

\*Lösungen für silicastaubhaltige Bindemittel

Die Leime wurden in Polyethylenflaschen abgefüllt und wie in Kapitel 3.3.1.1 beschrieben gelagert. Im Alter von 7, 28, 56 und 91 Tagen wurde die Porenlösung aus-

gepresst und ihre Alkaliionenkonzentration bestimmt. Aus der Differenz zu der Alkaliionenkonzentration der Zugabelösung wurde der Einfluss der Reaktionsprodukte der Hauptbestandteile auf die Alkalität der Porenlösung ermittelt. Am Feststoff wurden der Gehalt an freiem und gebundenem Wasser (vgl. Kap. 3.4.5) sowie der Umsatz von  $\text{Ca(OH)}_2$  (vgl. Kap. 3.4.6) bestimmt.

### 3.3.2.2 Anregung in stark alkalischen Lösungen

In diesen Versuchsreihen sollte geprüft werden, ob bei der latent-hydraulischen und puzzolanischen Reaktion stabile alkalihaltige Verbindungen gebildet werden. Hierfür wurden die Stoffe in unterschiedlich zusammengesetzten Alkalilaugen mit und ohne Zusatz von  $\text{Ca(OH)}_2$  gelagert. Die Vorgehensweise ist schematisch in Bild 3.3 dargestellt.

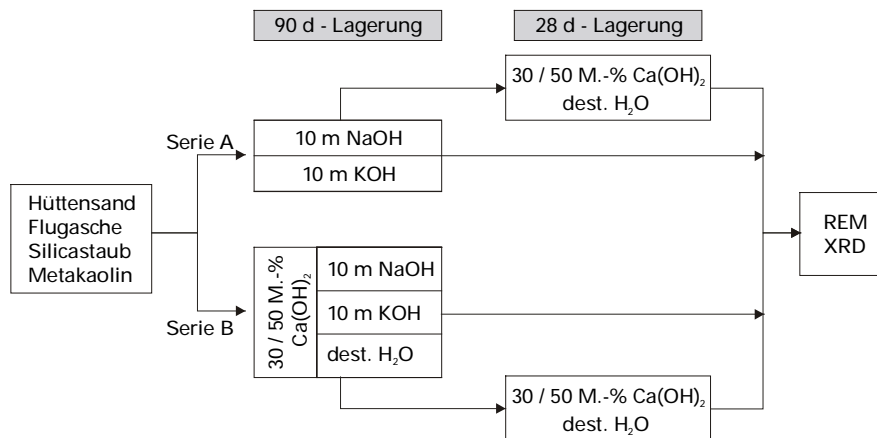


Bild 3.3: Vorgehensweise bei der Lagerung von latent-hydraulischen und puzzolanischen Stoffen in stark alkalischen Lösungen

Die Versuche gliederten sich in zwei Serien. In der Serie A wurden Hüttensand, Steinkohlenflugasche, Silicastaub und Metakaolin ohne Zusatz von  $\text{Ca(OH)}_2$  90 Tage in 10 mol NaOH oder KOH gelagert. Die hohen Alkaliionenkonzentrationen der Anregungslösungen wurden gewählt, um alkalihaltige Verbindungen röntgenografisch nachweisen zu können. In der Versuchsserie B wurden die Stoffe mit jeweils 30 M.-%  $\text{Ca(OH)}_2$  (Hüttensand, Steinkohlenflugasche) bzw. 50 M.-%  $\text{Ca(OH)}_2$  (Silicastaub, Metakaolin) gemischt. Die Gemische wurden ebenfalls 90 Tage unter Zusatz von 10 mol NaOH oder KOH oder destilliertem Wasser gelagert.

Um die Stabilität der gebildeten Reaktionsprodukte zu prüfen, wurde ein Teil der so gelagerten Proben anschließend einer 28-tägigen Lagerung unterzogen. Hierzu wurden die Proben der Versuchsserie A mit 30 bzw. 50 M.-%  $\text{Ca(OH)}_2$  und destilliertem

Wasser versetzt. Bei der Versuchsserie B wurden die Proben in destilliertem Wasser gelagert. Das Wasserfeststoffverhältnis betrug in allen Lagerungsversuchen 10.

Nach der Lagerung wurde jeweils die überstehende Lösung abfiltriert. Um an den Reaktionsprodukten anhaftende Lösung zu entfernen, wurde der Filtrückstand mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen. Der Rückstand wurde anschließend mindestens 24 h bei einer Temperatur von 40 °C getrocknet und röntgendiffraktometrisch und rasterelektronenmikroskopisch untersucht.

### ***3.3.3 Synthese der Feststoffphasen***

Im Zementsystem bzw. in den klinkerfreien Systemen entsteht bei der Hydratation immer eine Vielzahl verschiedener Phasen. Die Bindungskapazität einzelner Phasen für die Alkalien kann in diesem Phasengemisch nicht abgeschätzt werden. Die Alkalibindungskapazität einzelner Phasen wurde daher an synthetisch hergestellten Einzelphasen untersucht.

#### ***3.3.3.1 Synthese der CSH-Phasen***

Die CSH-Phasen wurden nach einem von der Universität Aberdeen entwickelten Verfahren synthetisiert [htt 03]. Dazu wurden  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (p. a. Merck) und hochdisperse Kieselsäure (Wacker HDK) in definierten stöchiometrischen Ca/Si-Verhältnissen von 0,85, 1,2, 1,5 und 1,8 trocken miteinander vermischt und anschließend mit abgekochtem bidestilliertem Wasser ( $w/s = 10$ ) aufgeschlämmt. Die Suspension wurde in eine mit Argon gespülte PE-Flasche gegeben, luftdicht verschlossen und bei  $20 \pm 1$  °C gelagert. Nach einer Reaktionsdauer von 28 Tagen wurde das überstehende Wasser abfiltriert. Um eine Strukturveränderung durch Temperatureinfluss zu vermeiden, wurden die Syntheseprodukte 7 Tage in einem Argon gespülten Exsikkator über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Die Syntheseprodukte wurden röntgendiffraktometrisch, thermanalytisch und rasterelektronenmikroskopisch untersucht.

#### ***3.3.3.2 Synthese der hydrotalkitähnlichen Phasen ( $M_xA_yH_z$ )***

Die Synthese des Hydrotalkits erfolgte nach einem von [Ren 97] entwickelten Verfahren durch Fällern aus wässriger Lösung. Dazu wurden 100 ml einer 0,5 mol  $\text{MgCl}_2$ -Lösung mit 50 ml einer 0,5 mol  $\text{AlCl}_3$ -Lösung im Tropftrichter gemischt. Die Lösung wurde über einen Zeitraum von einer Stunde unter ständigem Rühren in 200 ml einer 1 mol Natronlauge getropft. Um eine Carbonatisierung der Syntheseprodukte zu vermeiden, wurde ausschließlich mit abgekochtem bidestilliertem Wasser gearbei-



tet. Die Synthesen fanden unter Luftabschluss und  $N_2$ -Spülung statt. Dabei durchlief das  $N_2$  vorher eine Kombination aus Waschflaschen, um im Gas enthaltenes  $CO_2$  zu entfernen.

Das ausgefallene Material wurde drei Tage im Reaktionskolben gealtert. Anschließend wurden die Syntheseprodukte unter Argonspülung über einen Büchnertrichter filtriert und mit 100 ml bidestilliertem Wasser gespült. Die Trocknung erfolgte im evakuierten Exsikkator über KOH. Die Syntheseprodukte wurden röntgendiffraktometrisch, thermoanalytisch und rasterelektronenmikroskopisch untersucht.

### ***3.3.3.3 Lagerung der Syntheseprodukte***

Jeweils 1 g der getrockneten Syntheseprodukte wurde 7 Tage bei  $20 \pm 1$  °C in unterschiedlich konzentrierter Natron- bzw. Kalilauge (62,5 bis 1000 mmol/l) mit einem Wasserfeststoffverhältnis von 15 gelagert. Anschließend wurde die überstehende Lösung abfiltriert und auf ihre Alkaliionenkonzentration analysiert. Aus der Differenz zu der Konzentration der Ausgangslösung wurde die Alkaliaufnahme pro Gramm des Syntheseprodukts berechnet. Die Ergebnisse finden sich im Anhang in Tafel A 24 und Tafel A 25.

## ***3.4 Untersuchungsverfahren und -methoden***

### ***3.4.1 Chemische Zusammensetzung***

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Ausgangsstoffe erfolgte mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (Siemens SRS 303 AS). Vor der Messung wurden die Stoffe auf eine Korngröße  $< 90$   $\mu m$  zerkleinert und eine Stunde bei 950 °C geglüht. Aus der geglühten Substanz wurden Schmelztabletten mit Lithiumtetraborat (1 : 10) als Aufschlussmittel hergestellt. Da beim Glühen das in den Hüttensandmehlen enthaltene Sulfid zu Sulfat oxidiert, wurde der Sulfidgehalt der Hüttensande an Presstabletten aus dem ungeglühten Material bestimmt. Der  $CO_2$ - und  $H_2O$ -Gehalt der Ausgangsstoffe wurden mit einem Kohlenstoff-Wasser-Automaten (Rosmount CWA 5003) ermittelt. Die vollständige Zusammenstellung der chemischen Analyse sowie die Berechnung der Klinkerphasenzusammensetzung nach Bogue befinden sich im Anhang in Tafel A 1.

### ***3.4.2 Mineralogische Charakterisierung***

Die mineralogische Charakterisierung der Ausgangsstoffe und der hydratisierten Proben erfolgte mittels Röntgenbeugungsanalyse (STOE STADI P). Sofern nicht anders

angegeben, erfolgten die Messungen in einem Winkelbereich von  $5\text{--}53^\circ 2\theta$  mit einer Schrittweite von  $0,04^\circ$  und einer Messdauer von 10 s pro Schritt.

### **3.4.3 Bestimmung der Korngrößenverteilung und Dichte**

Die Korngrößenverteilung der gemahlenen Ausgangsstoffe mit Ausnahme des Silicastrahls wurde mit einem Lasergranulometer (CILAS 1064) bestimmt. Nach Anpassung an die RRSB-Funktion wurden der Lageparameter  $x'$  und das Steigungsmaß  $n$  ermittelt. Die Bestimmung der Dichte der Ausgangsstoffe erfolgte nach dem Pyknometerverfahren. Die Korngrößenverteilung aller Ausgangsstoffe und die Ergebnisse der Dichtebestimmung sind im Anhang in Tafel A 2 zusammengefasst.

### **3.4.4 Chemische Analyse der Porenlösung**

Die Porenlösungen wurden mit einem Ionenchromatographen DIONEX DX 500 auf ihre Natrium-, Kalium-, Calcium- und Sulfationenkonzentration untersucht. Die Kalibration lag bei den Analysen zwischen 1 und 50 mg/l. Für die Messung der Alkaliionkonzentration waren daher z. T. sehr hohe Verdünnungen notwendig. Um Verdünnungsfehler zu minimieren, erfolgte die Messung der Lösungen jeweils bei zwei unterschiedlichen Verdünnungsstufen. Die daraus resultierenden Ergebnisse wurden gemittelt. Als Eluent für die Kationen wurde Methansulfonsäure (Trennsäule CS 12 A), für die Anionen Natriumcarbonatlösung (Trennsäule AS 14) verwendet. Die Zusammenstellung aller Porenlösungsanalysen befindet sich im Anhang in Tafel A 6 bis Tafel A 21.

### **3.4.5 Bestimmung des freien und gebundenen Wassers**

Zur Bestimmung des freien Wassers wurde ein Teil des ungepressten, hydratisierten Zementsteins auf Stücke kleiner  $5\text{ mm}^3$  zerkleinert. Die Stücke wurden in Doppelbestimmung in geglähte Porzellantiegel eingewogen und bei  $105^\circ\text{C}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Aus der Gewichts Differenz wurde der Gehalt an freiem Wasser  $w_f$  bezogen auf den wasserfreien Feststoff, berechnet. Nach Korrektur mit dem Glühverlust der Ausgangsstoffe wurde das chemisch gebundene Wasser aus dem Glühverlust zwischen  $105^\circ\text{C}$  und  $850^\circ\text{C}$  ermittelt (s. a. Kap. 3.4.6). Die Bestimmung erfolgte sowohl an den getrockneten Zementsteinstücken als auch an den mit Aceton und Diethylether aufgemahlenen Pulvern (vgl. Kap. 3.3.1.1).

Bei jungen Proben (Hydratationszeit bis 48 h) wich der durch Trocknung der Zementsteinstücke ermittelte Gehalt an freiem Wasser erheblich von dem an den mit Aceton

und Äther aufgeschlämmten Proben ermittelten ab. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei dem nur wenig hydratisierten Zementleim die höhere Temperatur während des Trocknens die weitere Hydratation fördert und dadurch der Anteil des chemisch gebundenen Wassers zunimmt [Loc 00]. Daher wurden bei Proben bis zu einem Alter von 48 h nur die an den in Aceton und Äther aufgeschlämmten Zementsteinpulvern bestimmten Wassergehalte berücksichtigt (Mittelwert aus STA (vgl. Kap. 3.4.6) und GV). Bei Zementsteinen, die länger als 48 Stunden hydratisiert wurden, wurde der Mittelwert aus allen drei Verfahren herangezogen.

### 3.4.6 Thermoanalytische Untersuchungen

Die in Aceton und Diethylether aufgeschlämmten Zementsteinpulver wurden mit der Simultan-Thermo-Analysen (STA 501 Bähr) untersucht. Die Simultan-Thermo-Analyse zeichnet gleichzeitig die Gewichtsveränderungen und die Wärmefreisetzung bzw. die Wärmeaufnahme einer Probe während eines definierten Aufheizprogramms auf. Für die Messung wurden ca. 80 mg Zementsteinpulver in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel eingewogen und mit einer Aufheizrate von 10 K/min auf eine maximale Temperatur von 1000 °C aufgeheizt. Um das anhaftende Wasser zu entfernen, wurde eine Haltezeit von 90 Minuten bei einer Temperatur von 105 °C zwischengeschaltet. Die Messung erfolgte in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre mit einer kontinuierlichen Gasstromgeschwindigkeit von 8 l/h.

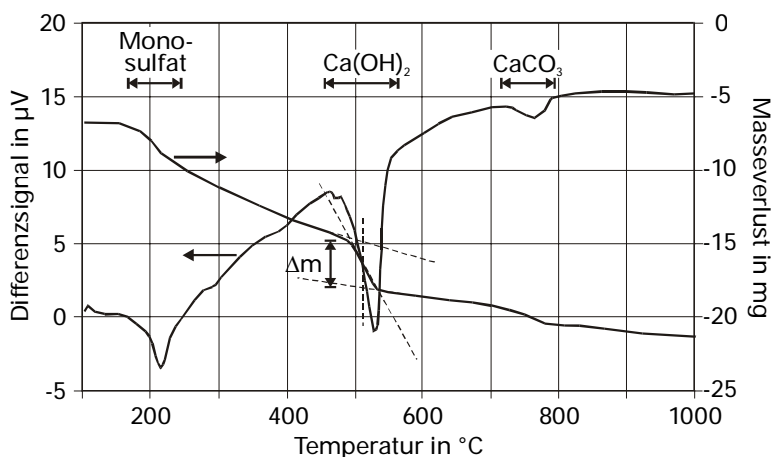


Bild 3.4: STA-Aufnahme eines hydratisierten Portlandzements

Die Bestimmung des  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalts der Proben erfolgte durch Auswertung des Gewichtsverlusts im Bereich zwischen 450 und 600 °C (Bild 3.4), in dem die Entwässerung des  $\text{Ca(OH)}_2$  erfolgt. Anhand eines Tangentenmodells wurde bei der Auswertung die Entwässerung der CSH-Phasen berücksichtigt [Mar 88]. Der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt, bezogen auf die gegläute Substanz, berechnet sich aus dem Massenverlust  $\Delta m_{\text{CH}}$  nach Formel 3.1:

$$\text{Ca(OH)}_2 \text{ [M.-%]} = \frac{\frac{M_{\text{CH}}}{M_{\text{H}}} \cdot \Delta m_{\text{CH}}}{m_{850}} = \frac{4,11 \cdot \Delta m_{\text{CH}}}{m_{850}} \cdot 100 \quad [\text{Formel 3.1}]$$

Dabei entspricht  $M_{\text{CH}}$  dem Molekulargewicht des  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $M_{\text{H}}$  dem Molekulargewicht von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $m_{850}$  dem Gewicht der Probe nach dem Glühen bei 850 °C. Die Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchungen sind im Anhang in Tafel A 26 bis Tafel A 29 zusammengestellt.

### 3.4.7 Untersuchungen zum Reaktionsfortschritt

#### 3.4.7.1 Steinkohlenflugasche

Der reagierte Anteil der Steinkohlenflugasche wurde in Anlehnung an das in der ENV 196-4 : 1993 angegebene Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Flugascheanteils in Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen ermittelt. Bei dem Verfahren werden der Klinker und überwiegende Teil der Reaktionsprodukte gelöst. Zurück bleibt die unreaktierte Flugasche und ein Teil des Erstarrungsreglers.

In einem Becherglas wurden 100 ml eines Säuregemischs aus 80 ml Methanol, 4,17 ml Salzsäure und 5 g Salicylsäure vorgelegt. Unter ständigen Rühren wurden ca. 0,5 g der exakt ausgewogenen und bei 105 °C getrockneten Zementsteinprobe hinzugegeben. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur 30 min lang gerührt und anschließend über eine ausgewogene und bei 105 °C getrocknete Glasfritte (Nr. 4) abfiltriert. Fritte und Rückstand wurden bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, im Exsikkator abgekühlt und ausgewogen. An den Rückständen wurde der  $\text{SO}_3$ -Gehalt mit einem Kohlenstoff-Schwefel-Automaten bestimmt.

Der Rückstand setzt sich zusammen aus dem Rückstand des Sulfatanteils  $R_{\text{SO}_3}$ , der unreaktierten Flugasche  $R_{\text{F}}$  und dem Rückstand der Portlandzementkomponente  $R_{\text{Z}}$ .

$$R_{\text{SO}_3} = S_{\text{R}} \cdot 1,813 \quad \text{mit:} \quad S_{\text{R}} = \text{Sulfatgehalt des Rückstands [M.-%]}$$

$$1,813 = \frac{M_{\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{SO}_3}}$$

$$R_{\text{F}} = 100 \cdot f \cdot (1 - x_{\text{F}}) \quad \text{mit:} \quad \begin{aligned} f &= \text{Flugascheanteil im Zement} \\ x_{\text{F}} &= \text{reagierter Anteil der Flugasche} \end{aligned}$$

$$R_{\text{Z}} = R_{\text{ZX}} \cdot (1 - f) \quad \text{mit:} \quad R_{\text{ZX}} = \text{Rückstand des Referenz-Portlandzementssteins [g / 100 g Feststoff]}$$

Damit berechnet sich der reagierte Flugascheanteil  $x_{\text{F}}$  nach Formel 3.2:

$$x_F = \frac{100 f - R + R_{ZX} (1 - f) + S_R \cdot 1,813}{100 f} \quad [\text{Formel 3.2}]$$

mit  $R$  = unlöslicher Rückstand des untersuchten Zementsteins [g / 100 g Feststoff]

Der Rückstand  $R$  in den Formeln bezieht sich dabei immer auf den geglühten Feststoff. Die Ergebnisse des selektiven Lösens befinden sich im Anhang in der Tafel A 31.

### 3.4.7.2 Hüttensand

Zur Bestimmung des reagierten Hüttensandanteils wurde ein Verfahren in Anlehnung an die ENV 196-4 : 1993 zur Bestimmung des Hüttensandgehalts in Zementen mit mehreren Komponenten eingesetzt [Luk 88]. Dabei werden der Klinker und der überwiegende Teil der Reaktionsprodukte gelöst. Als Rückstand bleiben der unreaktierte Hüttensand sowie der bei dessen Reaktion gebildete Hydrotalkit.

Der Verfahrensablauf entspricht dem in Kap. 3.4.7.1 beschriebenen. In einem Becherglas wurden 125 ml einer Lösung mit 0,05 M EDTE und 0,1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  vorgelegt. Zu der Lösung wurden 12,5 ml einer 1 : 1 TEA-Lösung (Triethanolamin) und 125 ml destilliertes Wasser gegeben. In das Lösemittelgemisch wurden 0,5 g der getrockneten und gemahlenen Zementsteinprobe gegeben und 30 min unter ständigem Rühren gelöst. Die Suspension wurde durch eine getrocknete Glasfritte (Nr. 4) filtriert und mit ca. 100 ml Methanol gewaschen. Fritte und Rückstand wurden bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und ausgewogen.

Die gemessenen Werte wurden unter Berücksichtigung des Rückstands des Klinkers und des gebildeten Hydrotalkits [Lum 96] rechnerisch korrigiert (Formel 3.3). Der Rückstand des hüttensandhaltigen Zementsteins setzt sich zusammen aus dem Rückstand des Hydrotalkits  $R_{HT}$ , dem Rückstand der Portlandzementkomponente  $R_z$  und dem unreaktierten Hüttensand  $R_H$ :

$$R_{HT} = x_H \cdot h \cdot t \cdot M_H \quad \text{mit:} \quad \begin{aligned} x_H &= \text{reagierter Hüttensandanteil} \\ h &= \text{Hüttensandanteil im Zement} \\ t &= \text{Menge des von 1 g MgO gebildeten Hydrotalkits (mit } \frac{M_{HT}}{M_{MgO}} = 2,35) \text{ [g / g H]} \\ M_H &= \text{MgO-Gehalt des Hüttensands [M.-%]} \end{aligned}$$

$$R_H = 100 \cdot h \cdot r_H \cdot (1 - x_H) \quad \text{mit:} \quad r_H = \text{unlöslicher Anteil des unreaktierten Hüttensands (rd. 95 \% )}$$

$$R_z = R_{zx} \cdot (1 - h) \quad \text{mit:} \quad R_{zx} = \text{Rückstand des Referenz-Portlandzementsteins [g / 100 g Feststoff]}$$

Damit berechnet sich der reagierte Hüttensandanteil  $x_H$  nach Formel 3.3:

$$x_H = \frac{100 \cdot h \cdot r_H - R + R_{zx} (1 - h)}{h (100 r_H - t M_H)} \quad [\text{Formel 3.3}]$$

mit  $R =$  unlösliche Rückstand des untersuchten Zementsteins [g / 100 g Feststoff]]

Der Rückstand  $R$  in den Formeln bezieht sich dabei immer auf den geglähten Feststoff. Die Ergebnisse sind im Anhang in der Tafel A 30 zusammengefasst.

### 3.4.8 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurde ein ESEM Philips XL 30 FEG eingesetzt, das mit einem semiquantitativen, energiedispersiven Röntgenspektrometer ausgestattet ist. Die Analysen erfolgten sowohl an Zementsteinanschliffen als auch an Bruchstücken oder Streupräparaten der hydratisierten Proben. Das Rasterelektronenmikroskop wurde vor allem zur morphologischen Charakterisierung der Reaktionsprodukte eingesetzt, da es ein hohes optisches Auflösungsvermögen aufweist. Die Untersuchungen wurden im Hochvakuum (REM-Modus) und im Niedervakuum (ESEM-Modus) durchgeführt, da die Messmodi jeweils verschiedene Vor- und Nachteile aufweisen.

Zur Beurteilung der Mikrostruktur wurden an polierten Anschliffen Rückstreuerelektronenbilder (**B**ack **S**cattered **E**lectron) des Zementsteins aufgenommen. Rückgestreute Elektronen entstehen an der Oberfläche und im oberen Drittel der Anregungsbirne infolge elastischer Streuprozesse der Primärelektronen an den Atomen. Der Rückstreuungskoeffizient ist näherungsweise proportional der Quadratwurzel der mittleren Ordnungszahl  $Z$  der Atome des untersuchten Bereichs. Enthält ein Bereich mehrere Elemente folgt der Rückstreuungskoeffizient  $\eta$  einem einfachen Gesetz, das auf den Massenanteilen einzelner Elemente beruht:

$$\eta = \sum \eta_i C_i, \cong \sum Z_i C_i$$

dabei beschreibt  $i$  die einzelnen Elemente,  $\eta_i$  den Rückstreuungskoeffizienten der einzelnen Elemente und  $C_i$  deren Massenanteil. Folglich sind die Phasen mit der höchsten Ordnungszahl im BSE-Bild am hellsten. Die Hauptphasen eines Zementsteins können somit anhand ihrer Graustufen unterschieden werden: unhydratisierte Phasen erscheinen weiß,  $\text{Ca(OH)}_2$  hellgrau, CSH-Phasen und Aluminathydrate mittelgrau und Poren schwarz bis dunkelgrau.

### 3.4.9 Mikrosondenuntersuchungen

Zur quantitativen Bestimmung der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte wurde eine Elektronenstrahlmikrosonde JEOL JXA 8900R eingesetzt. Die Mikrosonde stellt die Kombination aus einem vereinfachten Elektronenmikroskop und einem Röntgenspektrometer dar. Sie ist mit einem sequentiell arbeitenden wellenlängendispersiven Analysesystem ausgestattet, das eine höhere Empfindlichkeit aufweist als energiedispersive Systeme. Die in der Probe gemessenen Intensitäten werden mit denjenigen von Standardmaterialien verglichen. Aus der Rohkonzentration wird durch eine ZAF-Korrektur ( $Z$  = Ordnungszahl,  $A$  = Absorption,  $F$  = Fluoreszenz) die tatsächliche Konzentration berechnet. Mit der Mikrosonde wurden Punkt- und Flächenanalysen an Anschliffen des Zementsteins durchgeführt (vgl. Kap. 3.3.1.1 und 3.3.1.3). Die für die Messungen eingesetzten Kristalle und die Standardmaterialien sind im Anhang in der Tafel A 35 aufgeführt.

Die Punktanalysen hatten zum Ziel, den Einfluss der weiteren Zementhauptbestandteile außer Klinker auf die Stöchiometrie der CSH-Phasen zu erfassen. Bei einer Anregungsspannung von 15 kV und einer Messdauer von 10 s je Punkt wurden die Elementgehalte von Ca, Si, Al, Fe, Mg, Ti, Na, K und S bestimmt und einer ZAF-Korrektur unterzogen. Zur Überprüfung der Korrektur wurden in den Zementsteinen unreaktierte Hüttensand-, Flugasche- oder Klinkerkörner gemessen. Die Auswertung der Punktanalysen befindet sich im Anhang in Tafel A 32.

Ziel der Flächenanalysen war es, einen halbquantitativen Überblick über die Elementverteilung innerhalb der Zementsteinmatrix zu erhalten, um daraus die Reaktionsmechanismen der einzelnen Zementbestandteile abzuleiten. Dafür wurden 100  $\mu\text{m}^2$  große Ausschnitte der Zementsteinprobe bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV abgerastert. Die Messdauer pro Punkt betrug 10 s, die Schrittweite lag bei 5  $\mu\text{m}$ . Die gemessenen Werte wurden ohne eine vorherige ZAF-Korrektur einer Farbskala zugeordnet, die die Konzentration der Elemente wiedergibt.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Vorversuche

#### 4.1.1 Vergleich Lösungsverfahren – Auspressverfahren

Derzeit stehen zur Gewinnung von Porenlösungen zwei Verfahren, das Auspress- und das Lösungsverfahren, zur Verfügung. Beim Auspressverfahren wird unter ho-

hem Druck die Porenlösung aus Zementstein, der mit praxisüblichem Wasserzementwert hergestellt wurde, gepresst. Mit dem Lösungsverfahren wird die überstehende Lösung eines mit einem Wasserzementwert von 1,0 hergestellten Zementsteins analysiert (vgl. Kap. 3.3.1.2). Durch den hohen Wasserzementwert beim Lösungsverfahren kann die Reaktionskinetik der Hauptbestandteile in den Zementsteinen verändert werden. Bei zunehmendem Wasserzementwert ermöglicht die steigende Porosität die Diffusion der Reaktionspartner und wirkt damit reaktionsfördernd [Hae 95]. Andererseits sinkt auch bei gleichem Gehalt an gelösten Alkaliionen der pH-Wert der Porenlösung mit steigendem Wasserzementwert. Dies wirkt sich negativ auf die Reaktionsgeschwindigkeit – insbesondere der Puzzolane – aus.

In den vorliegenden Untersuchungen sollte u. a. der Reaktionsfortschritt der einzelnen Zementhauptbestandteile unter praxisnahen Bedingungen analysiert werden. Um die Veränderungen der Feststoffphase direkt mit denen der Porenlösung zu korrelieren, wurde für die Untersuchungen das Auspressverfahren eingesetzt. Bei diesem Verfahren ist jedoch umstritten, wie sich der Auspressdruck auf die Stabilität der Reaktionsprodukte auswirkt [Cha 91]. Nach Silsbee [Sil 86] führt der aufgebrachte Druck zu einer Auflösung bereits gebildeter Hydratphasen. Dadurch werden die in den Phasen enthaltenen Alkalien frei. Infolge dessen steigt die Alkaliionenkonzentration in der auspressbaren Porenlösung. Im Gegensatz dazu konnten Duchesne et al. [Duc 94] keine druckabhängige Veränderung der Lösungszusammensetzung feststellen.

Um den Einfluss des Auspressdrucks auf den gelösten Alkalianteil zu untersuchen, wurden Porenlösungen von Portland- und Kompositzementsteinen, die jeweils mit den beiden Verfahren gewonnen wurden, miteinander verglichen. Aufgrund des höheren Wasserzementwerts von 1,0 ist die Konzentration in der überstehenden Lösung immer geringer als die der ausgepressten Porenlösung. Die gemessenen Alkaliionenkonzentrationen wurden daher unter Berücksichtigung des Gehalts an freiem Wasser auf den gelösten Alkalianteil ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu}}$ ) pro 100 g Feststoff umgerechnet. In Bild 4.1 ist der mit dem Auspressverfahren (AV) ermittelte gelöste Alkalianteil nach Hydratationszeiten von 28, 56 und 91 Tagen über dem mit dem Lösungsverfahren (LV) ermittelten dargestellt. Wie das Bild zeigt, stimmt der mit den beiden Verfahren bestimmte lösliche Alkalianteil gut überein. Die Korrelation der Versuchswerte ergab eine gute Genauigkeit mit einem Regressionskoeffizienten von 0,85. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass der gelöste Alkalianteil unter den gegebenen Versuchsbedingungen durch den Auspressdruck nicht verändert wird.



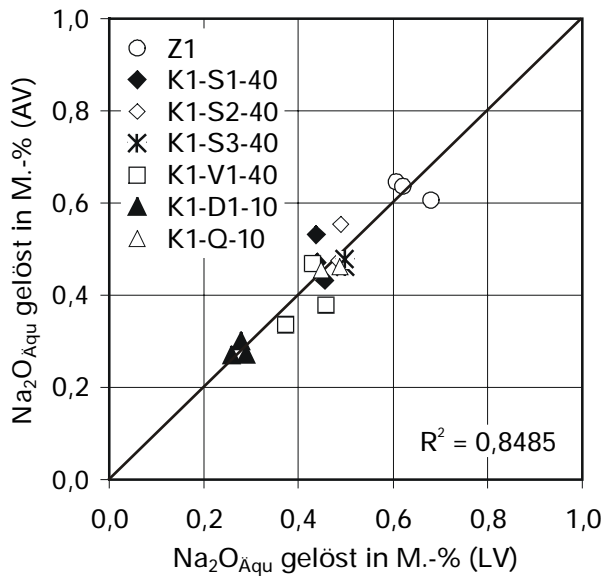


Bild 4.1: Vergleich des mit dem Auspress- (AV) und Lösungsverfahren (LV) ermittelten gelösten Alkalianteils

#### 4.1.2 Berechnung des pH-Werts der Porenlösung

Mit zunehmendem pH-Wert der Porenlösung steigt die Löslichkeit kieselsäurehaltiger Bestandteile. Für die Auslösung einer schädigenden AKR ist daher die Hydroxidionenkonzentration der Porenlösung – insbesondere in höherem Alter – von entscheidender Bedeutung. Prinzipiell kann die Hydroxidionenkonzentration aus der Summe der  $\text{Na}^+$ - und  $\text{K}^+$ -Konzentrationen berechnet werden [z. B. She 99]. Voraussetzung dafür ist allerdings, dass die Konzentration anderer Ionen wie beispielsweise Sulfat- oder Calciumionen in der Porenlösung gering ist (vgl. Kap. 2.2.2). Es wurde daher untersucht, bis zu welchem Alter die Porenlösungen der Zementsteine erhöhte Calcium- und Sulfationenkonzentrationen aufweist.

Bild 4.2 zeigt die Sulfat- und Bild 4.3 die Calciumionenkonzentrationen der Porenlösung der in dieser Arbeit untersuchten Zementsteine in Abhängigkeit von der Hydrationsdauer. In den ersten zwei Tagen der Hydratation liegt die Konzentration der Sulfationen zwischen 20 und 120 mmol/l, die Calciumionenkonzentration zwischen 5 und 30 mmol/l. Infolge der Bildung von Calciumaluminatsulfathydraten und der Zunahme des pH-Werts der Porenlösung bleibt die Sulfationenkonzentration während der weiteren Hydratation unterhalb von 20 mmol/l, die Calciumionenkonzentration unterhalb von 5 mmol/l. Ihre Konzentration ist im Vergleich zu der Alkali- und Hydroxidionenkonzentration der Porenlösung, die bei mehreren hundert mmol/l liegt, vernachlässigbar. Bei Porenlösungen aus Zementsteinen, die länger als zwei Tage hydratisiert wurden, kann daher der pH-Wert aus der Alkaliionenkonzentration berechnet werden.

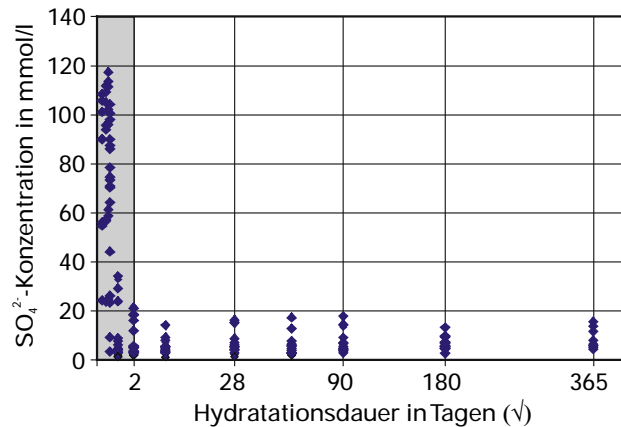


Bild 4.2:  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration in der Porenlösung der untersuchten Zementsteine in Abhängigkeit von der Hydratationsdauer

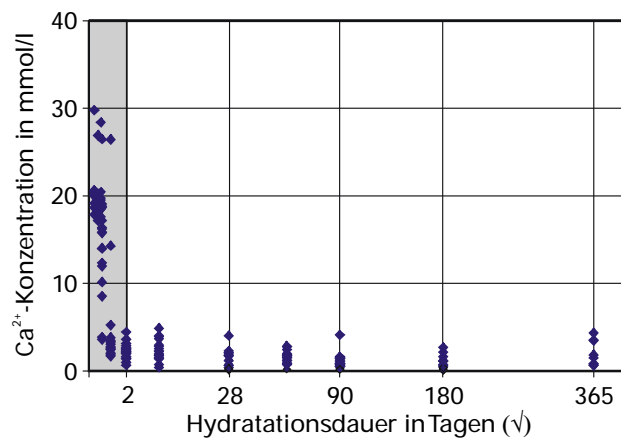


Bild 4.3:  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration in der Porenlösung der untersuchten Zementsteine in Abhängigkeit von der Hydratationsdauer

## 4.2 Wirksamer Alkaligehalt von Portland- und Kompositzementsteinen

### 4.2.1 Alkalihaushalt von Portlandzementsteinen

Der Einfluss der latent-hydraulischen und puzzolanischen Zementbestandteile auf den Alkalihaushalt der Porenlösung kann nur beurteilt werden, wenn die Löslichkeit der im Klinker bzw. Portlandzement enthaltenen Alkalien bekannt ist. Zunächst wurde daher der Alkalihaushalt verschiedener Portlandzementsteine untersucht.

#### 4.2.1.1 Alkaliionenkonzentration der Porenlösung

In Bild 4.4 ist die Alkaliionenkonzentration in der Porenlösung der Portlandzementsteine Z1-Z4 in Abhängigkeit von der Hydratationsdauer dargestellt. Die Portlandzemente Z1 und Z2 wurden, wie in Kapitel 3.3.1.1 beschrieben, hergestellt. Bei den Zementen Z3 und Z4 handelt es sich um großtechnisch hergestellte Portlandzemente.

Infolge der schnell ablaufenden Anfangsreaktionen steigt die Alkaliionenkonzentration der Porenlösung innerhalb der ersten 2 Tage der Hydratation stark an. Zwischen 2 und 7 Tagen verlangsamt sich die Alkalifreisetzung. Dieser Verlauf kennzeichnet den Übergang der Hydratation von einem lösungs- in einen diffusionsgesteuerten Reaktionsprozess. Die Hülle der Reaktionsprodukte verdichtet sich mit der Zeit, so dass die Reaktion der Klinkerphasen mehr und mehr behindert und damit langsamer wird.

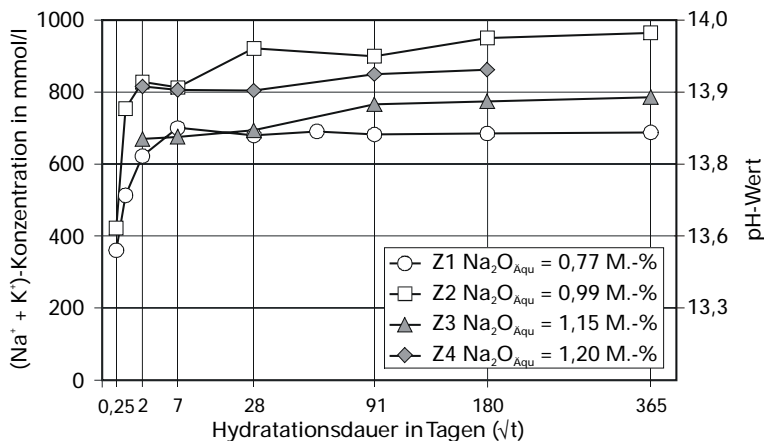


Bild 4.4: Alkaliionenkonzentration der Portlandzementsteine Z1-Z4 in Abhängigkeit von der Hydratationsdauer,  $w/z = 0,50$ , der berechnete pH-Wert gilt nur für Porenlösungen aus Zementsteinen älter als 2 d

Nach 28 Tagen erreicht die Alkaliionenkonzentration in der Porenlösung aller Zementsteine ein etwa konstantes Niveau. Nach dieser Hydratationsdauer liegt der pH-Wert der Porenlösung der Zementsteine Z1 und Z3 zwischen 13,8 und 13,9, der der Zementsteine Z2 und Z4 zwischen 13,9 und 14,0. Die danach noch auftretende geringe Konzentrationszunahme ist ausschließlich auf die Abnahme des Gehaltes an freiem Wasser und der damit verbundenen Aufkonzentration der gelösten Ionen zurückzuführen. Eine Zunahme des gelösten Alkalianteils war jedoch nicht nachzuweisen (vgl. Tafel A 6 im Anhang).

#### 4.2.1.2 Gelöster Alkalianteil

Bei Portlandzementsteinen wird im Allgemeinen davon ausgegangen, dass sämtliche im Klinker enthaltenen Alkalien auch in der Porenlösung des Zementsteins verfügbar sind [VDZ 99]. Dabei wird jedoch nicht berücksichtigt, dass auch nach langen Hydratationszeiten in Portlandzementsteinen noch unreaktierte Relikte des Klinkers vorliegen können, die Alkalien enthalten [Mac 88]. Ferner wird bei dieser Betrachtungsweise vorausgesetzt, dass keine Alkalien in den Reaktionsprodukten des Klinkers aufgenommen werden, also sämtliche bei der Reaktion mobilisierten Alkalien

auch in der Porenlösung gelöst vorliegen. Um die Verfügbarkeit der im Portlandzement enthaltenen Alkalien zu bewerten, wurde daher der gelöste Alkalianteil von Portlandzementsteinen untersucht, die aus Portlandzementen mit unterschiedlichem Gesamtalkaligehalt hergestellt wurden.

Bild 4.5 zeigt den in der Porenlösung gelösten Alkalianteil – zusammengefasst zum  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu}}$  – von 13 Portlandzementsteinen nach einer Hydratationsdauer von 28 Tagen. Die dem Bild zugrundeliegenden Daten sind in Tafel A 5 im Anhang zusammengefasst. Die Diagonale kennzeichnet das durch den Gesamtalkaligehalt der eingesetzten Zemente vorgegebene Potential. Aus dem Bild geht hervor, dass bei keinem Zementstein alle enthaltenen Alkalien in der Porenlösung gelöst vorliegen. Der gelöste Alkalianteil liegt zwischen 57 % und 82 % des Gesamtalkaligehalts des eingesetzten Zements mit einem durchschnittlichen gelösten Alkalianteil von 70 %. Diese Unterschiede sind vermutlich auf eine unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit der eingesetzten Klinker sowie die Verteilung der Alkalien in den Klinkerphasen zurückzuführen. Da der gelöste Alkalianteil auch bei längerer Hydratationsdauer nicht weiter ansteigt, sind also auch in den Portlandzementsteinen nicht 100 % der Alkalien als wirksam zu betrachten.

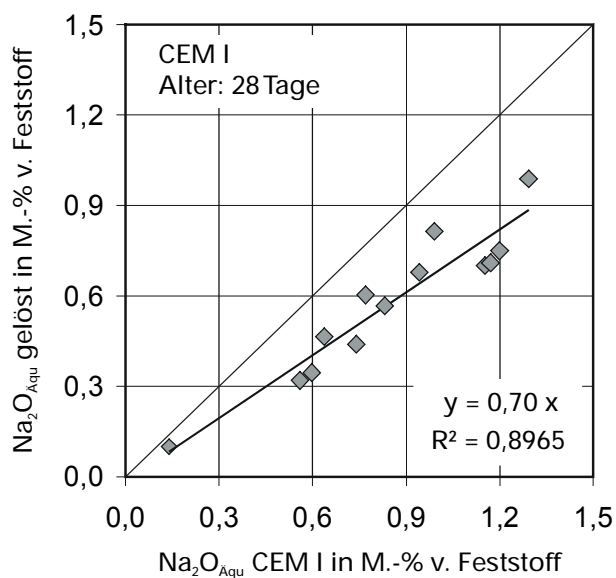


Bild 4.5: Nach 28 Tagen in der Porenlösung von Portlandzementsteinen gelöster Alkalianteil in Abhängigkeit vom Alkaligehalt des Portlandzements ( $w/z=0,50$ )

Anhand der Zusammensetzung der Porenlösung ist nicht zu klären, ob sämtliche bei der Reaktion des Klinkers mobilisierten Alkalien in der Porenlösung gelöst vorliegen oder ein Teil in den Reaktionsprodukten aufgenommen wurde. Dieser Zusammenhang wurde an den Zementsteinen Z1 und Z2 geprüft. Der mobilisierte Alkalianteil des Zements ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu, mobil}}$ ) setzt sich aus dem Gehalt an unmittelbar löslichen Alkali-

sulfaten ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu}}$  (Sulfat), Tafel 3.2) und den bei der Reaktion der Klinkerphasen ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu}}$  (K)) mobilisierten Alkalien zusammen (Formel 5.1).

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu, mobil}} = \text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu}} (\text{Sulfat}) + \alpha \text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu}} (\text{K}) \quad [\text{M.}\%] \quad [\text{Formel 5.1}]$$

Dabei beschreibt  $\alpha$  den Hydratationsgrad des Klinkers. Da keine quantitativen Analysen über den Abbau der Klinkerphasen vorlagen, wurde der Hydratationsgrad  $\alpha$  aus dem Verhältnis zwischen dem zur Zeit  $t$  gebundenen Wasser  $w_c(t)$  und dem bei vollständiger Hydratation gebundenen Wasser  $w_c(\infty)$  ermittelt (Formel 5.2).

$$\alpha = \frac{w_c(t)}{w_c(\infty)} \quad [\text{Formel 5.2}]$$

Der bei vollständiger Hydratation gebundene Wasseranteil ( $w_c(\infty)$ ) wurde nach dem Ansatz von [Cat 77] aus der Phasenzusammensetzung des Klinkers nach Bogue gemäß Formel 5.3 berechnet:

$$w_c(\infty) = K [0,237 \text{ C}_3\text{S} + 0,209 \text{ C}_2\text{S} + 0,400 \text{ C}_3\text{A} + 0,167 \text{ C}_4\text{AF}] \quad [\text{M.}\%] \quad [\text{Formel 5.3}]$$

Dabei beschreibt  $K$  den Anteil des Klinkers im Zement, der bei den vorliegenden Portlandzementen gleich 1 gesetzt werden kann. In der Formel 5.3 wird die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Klinkerphasen nicht berücksichtigt. Bei der Berechnung des gelösten Alkalianteils wurde daher vorausgesetzt, dass die Alkalifreisetzung proportional zum Hydratationsgrad verläuft und die Alkalien homogen in den Klinkerphasen verteilt sind. Es ist jedoch davon auszugehen, dass der mobilisierte Alkalianteil höher als der berechnete ist, da die Alkalien zum überwiegenden Teil in den schnell reagierenden Aluminaten enthalten sind (vgl. Kap. 2.1.1).

Anhand von Formel 5.2 und Formel 5.3 wurde der Reaktionsgrad des Klinkers in den Zementsteinen Z1 und Z2 in Abhängigkeit von der Hydratationsdauer und daraus gemäß Formel 5.1 der mobilisierte Alkalianteil berechnet. Bild 4.6 vergleicht die berechneten Werte mit dem in der Porenlösung gelösten Alkalianteil. Das Bild zeigt, dass die berechneten und der in der Porenlösung gelöste Alkalianteil nur zu Beginn der Hydratation übereinstimmen. Danach liegen die berechneten Werte immer über dem experimentell bestimmten gelösten Alkalianteil. Dies deutet darauf hin, dass auch die Reaktionsprodukte des Portlandzementsteins einen Teil der bei der Hydratation freigesetzten Alkalien aufnehmen.

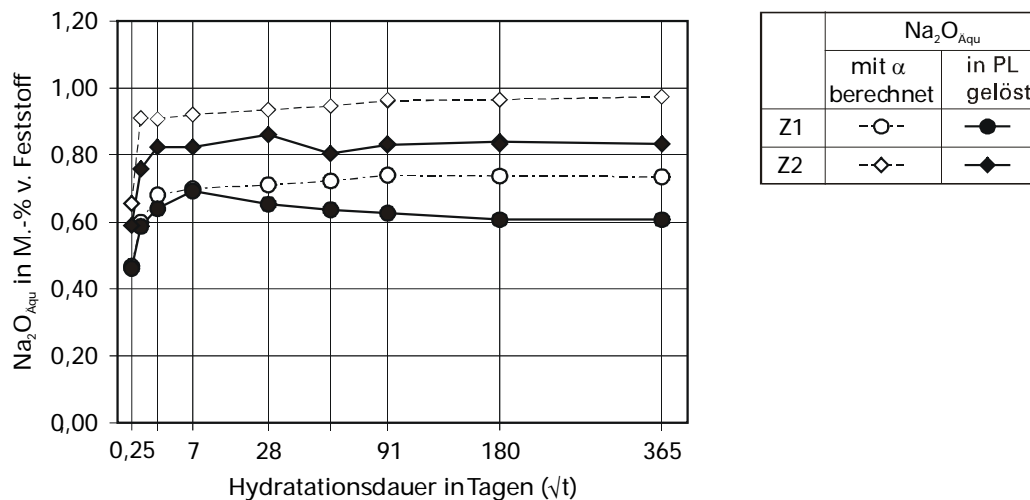


Bild 4.6: Aus Hydratationsgrad  $\alpha$  des Klinkers berechnete mobilisierte Alkalimenge im Vergleich mit dem in der Porenlösung gelösten Alkalianteil

#### 4.2.1.3 Gelöster Alkalianteil bei erhöhtem Wasserangebot

Mit zunehmendem Wasserzementwert steigt die Reaktionsgeschwindigkeit des Klinkers und der Klinker erreicht im Laufe der Hydratation einen höheren Hydratationsgrad [Loc 00]. Dadurch können mehr in den Klinkerphasen enthaltene Alkalien an die Porenlösung abgegeben werden. Da aber gleichzeitig ein höherer Gehalt an freiem Wasser vorliegt, ist die Alkaliionenkonzentration in der Porenlösung geringer als in Zementsteinen, die mit geringerem Wasserzementwert hergestellt wurden. Dies kann sich auf die Sorptionseigenschaften der Hydratphasen auswirken. Nach den in Kapitel 2.3 vorgestellten Untersuchungen nehmen CSH-Phasen bei einer geringeren Alkaliionenkonzentration der Lösung weniger Alkalien auf. Die höhere Alkalifreisetzung aus dem Klinker und die geringere Alkalibindung durch die CSH-Phasen können dazu führen, dass bei erhöhtem Wasserzementwert absolut mehr Alkalien in der Porenlösung gelöst vorliegen als in einem Zementstein, der mit geringerem Wasserzementwert hergestellt wurde.

Bei der Herstellung der Kompositzementleime (vgl. Kap. 3.3.1.1) wurden die latent-hydraulischen und puzzolanischen Hauptbestandteile vollständig auf den Wasserfeststoffwert angerechnet. Aufgrund der langsameren Reaktion dieser Bestandteile und ihrer geringeren Wasserbindung steht dem Klinker in diesen Zementsteinen mehr Wasser zur Reaktion zur Verfügung als in dem Referenz-Portlandzementstein. Dadurch kann, wie beschrieben, der Beitrag des Klinkers zum Alkaligehalt der Porenlösung steigen.

Um das Verhalten des Klinkers in den Kompositzementsteinen zu simulieren, wurde die Porenlösung von Leimen, die 50 M.-% Kalksteinmehl als alkalifreien, inerten Vergleichsstoff enthielten, analysiert. Der Wasserfeststoffwert der Leime betrug 0,50. Wie in der Porenlösung der Referenz-Portlandzementsteine verändert sich auch in den kalksteinmehlhaltigen der gelöste Alkalianteil ab einer Hydratationsdauer von 7 Tagen nur noch geringfügig. In Tafel 4.1 ist daher der Mittelwert des zwischen 7 und 180 Tagen gelösten Alkalianteils angegeben. Dem berechneten löslichen Alkalianteil des Klinkers wurde der gelöste Alkalianteil des Referenz-Portlandzementsteins zugrundegelegt (vgl. Tafel A 6 im Anhang) und auf die reduzierte Klinkermenge umgerechnet.

Tafel 4.1: In Porenlösung gelöster Alkalianteil der kalksteinmehlhaltigen Zementsteine im Vergleich mit dem Gesamt- und rechnerisch löslichen Alkaligehalt des Klinkers

Zement	Klinker		Poren- lösung*
	gesamt	berechnet löslich*	
	Na <sub>2</sub> O <sub>Aqu</sub> in g/ 100 g Feststoff		
K1-LL-50	0,39	0,31	0,31
K2-LL-50	0,50	0,40	0,41

\* Mittelwert 7 – 180 d

Wie aus der Tafel hervorgeht, ist der in der Porenlösung der kalksteinmehlhaltigen Zementsteine gelöste Alkalianteil deutlich geringer als der Gesamtalkaligehalt des im Zement enthaltenen Klinkers. Auch in den Kompositzementsteinen werden also nicht alle im Klinker enthaltenen Alkalien an die Porenlösung abgegeben. Die experimentell ermittelten Werte stimmen sehr gut mit dem aus der reduzierten Klinkermenge berechneten löslichen Alkalianteil überein. Demnach verändert sich das Lösungsverhalten der im Klinker enthaltenen Alkalien in den Kompositzementsteinen nicht. Von einem Beitrag durch die anderen Zementhauptbestandteile kann somit bereits dann ausgegangen werden, wenn der in der Porenlösung gelöste Alkalianteil diesen löslichen Anteil übersteigt.

#### 4.2.2 Beurteilungsgrundlage für den Einfluss der weiteren Hauptbestandteile

Um den Einfluss der anderen Zementhauptbestandteile außer Klinker auf den Alkalishaushalt der Porenlösung zu beurteilen, wird im Folgenden das in Bild 4.7 dargestellte Schema verwendet. Die durchgezogene Linie kennzeichnet den Gesamtalkaligehalt des im Zement enthaltenen Klinkers. Übersteigt der in der Porenlösung der

Kompositzementsteine gelöste Alkalianteil diese Linie, muss die Differenz aus anderen Bestandteilen stammen. Liegt der gelöste Alkalianteil unter dem löslichen Alkalianteil des Klinkers (gestrichelte Linie), kann geschlossen werden, dass auch ein Teil der bei der Reaktion des Klinkers freigesetzten Alkalien in den Reaktionsprodukten gebunden wurde. Liegt der in der Porenlösung der Kompositzementsteine gelöste Alkalianteil zwischen dem Gesamt- und dem löslichen Alkalianteil des Klinkers, kann nach den in Kap. 4.2 vorgestellten Ergebnissen ebenfalls davon ausgegangen werden, dass die weiteren Hauptbestandteile außer Klinker einen Beitrag leisten.

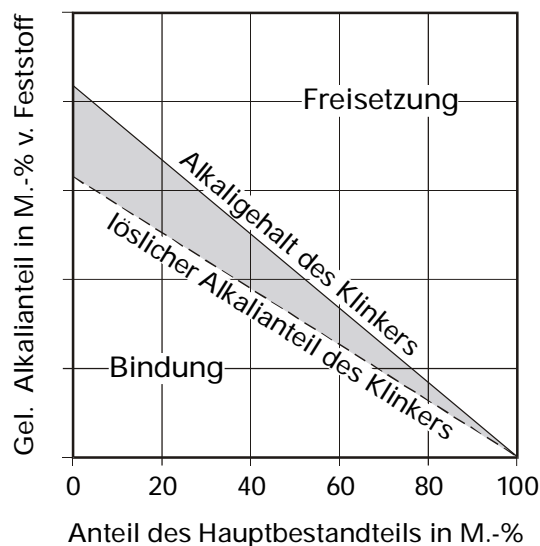


Bild 4.7: Schema zur Beurteilung des Beitrags der anderen Hauptbestandteile außer Klinker

### 4.2.3 Alkalihaushalt hüttensandhaltiger Zementsteine

#### 4.2.3.1 Alkaliionenkonzentration der Porenlösung

Bild 4.8 zeigt die Alkaliionenkonzentration und den daraus berechneten pH-Wert der Porenlösung des aus Klinker K1 hergestellten Portlandzementsteins im Vergleich mit Zementsteinen, bei denen zwischen 20 und 80 M.-% des Klinkers gegen die Hüttensande S1 bis S3 ausgetauscht wurde, in Abhängigkeit von der Hydrationsdauer. Wie bei dem Portlandzementstein erreicht auch die Alkaliionenkonzentration in der Porenlösung der hüttensandhaltigen Zementsteine nach 7 Tagen ein Niveau, dass sich bei weiterer Hydratation nicht mehr stark verändert.



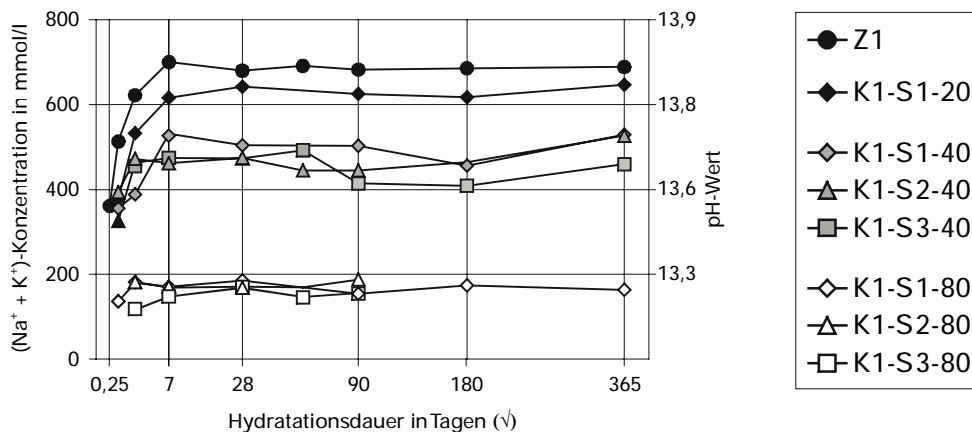


Bild 4.8: Einfluss unterschiedlicher Hüttensande und Hüttensandgehalte auf die Alkaliionenkonzentration der Porenlösung, Klinker K1,  $w/z=0,50$ , der berechnete pH-Wert gilt nur für Porenlösungen aus Zementsteinen älter als 2 d

Mit steigendem Hüttensandanteil im Zement sinkt die Alkaliionenkonzentration der Porenlösung. Bei allen Zementsteinen übersteigt die Alkaliionenkonzentration der Porenlösung die aus der reduzierten Klinkermenge berechnete Konzentration. Dies wird besonders bei den mit Zement K1-S1-20 hergestellten Zementsteinen deutlich. Die Alkaliionenkonzentration der Porenlösung ist darin im Vergleich zum Portlandzement nur wenig verringert. Höhere Hüttensandgehalte senken die Alkaliionenkonzentration jedoch deutlich. So liegt sie in der Porenlösung der mit 40 M.-% Hüttensand hergestellten Zementsteine bei 400 bis 550 mmol/l entsprechend einem pH-Wert zwischen 13,6 und 13,7, in den mit 80 M.-% Hüttensand hergestellten bei rd. 200 mmol/l und einem pH-Wert von etwa 13,3. Bei gleichem Hüttensandanteil sind dabei keine signifikanten Unterschiede im Einfluss der verwendeten Hüttensande festzustellen, obwohl sich die Hüttensande S1 bis S3 in ihrer Reaktivität und ihrem Alkaligehalt unterscheiden. Demnach sind die Eigenschaften des Hüttensands für die Porenlösungszusammensetzung von untergeordneter Bedeutung.

#### 4.2.3.2 Gelöster Alkalianteil

Da sich der Gehalt an freiem Wasser in den hüttensandhaltigen Zementsteinen und dem Portlandzementstein unterscheidet, kann aus der Alkaliionenkonzentration der Porenlösung nicht unmittelbar auf den Beitrag der Hüttensande zum wirksamen Alkaligehalt geschlossen werden. Daher wurde aus der Konzentration unter Berücksichtigung des Gehalts an freiem Wasser der gelöste Alkalianteil bezogen auf den Feststoff berechnet. Für die Alkali-Kieselsäure-Reaktion sind vor allem die langfristig in der Porenlösung gelösten Alkalien entscheidend. Aus diesem Grund wird in den

folgenden Darstellungen der gelöste Alkalianteil ab einer Hydratationsdauer von 28 Tagen betrachtet.

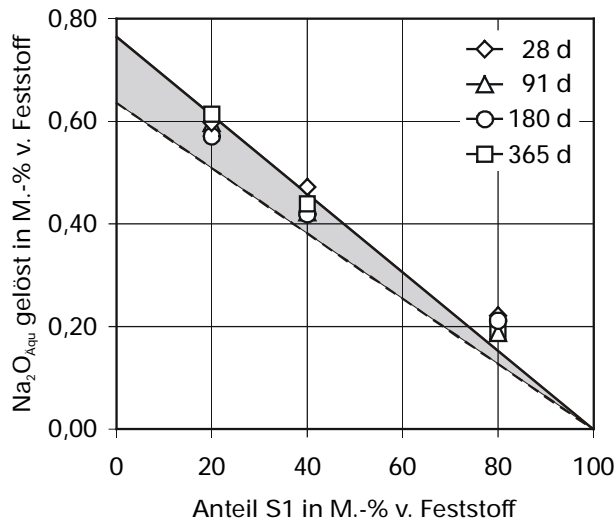


Bild 4.9: In der Porenlösung gelöster Alkalianteil der mit Hüttensand S1 und Klinker K1 hergestellten Zementsteine

In Bild 4.9 ist der in der Porenlösung gelöste Alkalianteil der Zementsteine, die mit 20 bis 80 M.-% Hüttensand S1 hergestellt wurden, im Vergleich mit dem Gesamt- und dem löslichen Alkalianteil des im Zement enthaltenen Klinkers dargestellt (vgl. Kap. 4.2.2). In den Zementsteinen K1-S1-20 und K1-S1-40 entspricht der gelöste Alkalianteil in etwa dem Gesamtalkaligehalt des im Zement enthaltenen Klinkers. Der gelöste Alkalianteil des Zementsteins K1-S1-80 übersteigt dagegen das Angebot aus dem Klinker. Dabei kann eindeutig auf einen Beitrag des Hüttensands zum Alkalihaushalt geschlossen werden. Der gelöste Alkalianteil verändert sich zwischen 28 und 365 Tagen nicht, obwohl die Reaktion des Hüttensands noch nicht abgeschlossen ist (Kap. 4.3.1). In diesem Zeitintervall müssen sich daher Lösungs- und Bindungsvorgänge gegenseitig überlagern, so dass in der Bilanz der in der Porenlösung gelöste Alkalianteil des Zementsteins in etwa konstant bleibt.

Die Hüttensande S2 und S3 zeigen einen vergleichbaren Einfluss. Dies verdeutlicht Bild 4.10, in dem der gelöste Alkalianteil von Zementsteinen, die mit 40 bzw. 80 M.-% der Hüttensande S1, S2 und S3 hergestellt wurden, dargestellt ist. Der graue Balken kennzeichnet analog zu Bild 4.10 die Differenz zwischen dem Gesamt- und löslichen Alkalianteil des im Zement enthaltenen Klinkers K1. Auch bei diesen Zementsteinen liegt der gelöste Alkalianteil geringfügig über oder entspricht dem Alkaliangebot aus dem Klinker. In den mit 40 M.-% Hüttensand hergestellten Zementsteinen steigt der gelöste Alkalianteil in der Reihenfolge K1-S1-40 < K1-S2-40 < K1-S3-40 geringfügig. Es besteht demnach ein Zusammenhang zwischen dem gelösten Alkalianteil und dem Alkaligehalt des Hüttensands. Der Einfluss ist aber vergleichsweise gering,

wenn man berücksichtigt, dass der Alkaligehalt des Hüttensands S3 1,8 bis 2,3 mal so hoch ist wie der der Hüttensande S1 und S2. In der Porenlösung der mit 80 M.-% Hüttensand hergestellten Hochofenzementsteine konnte in Abhängigkeit vom verwendeten Hüttensand hingegen kein Unterschied im gelösten Alkalianteil festgestellt werden. Hierbei übersteigt der in der Porenlösung gelöste Alkalianteil jedoch immer das Angebot aus dem Klinker, so dass zweifelsfrei auf einen Beitrag der Hüttensande geschlossen werden kann.

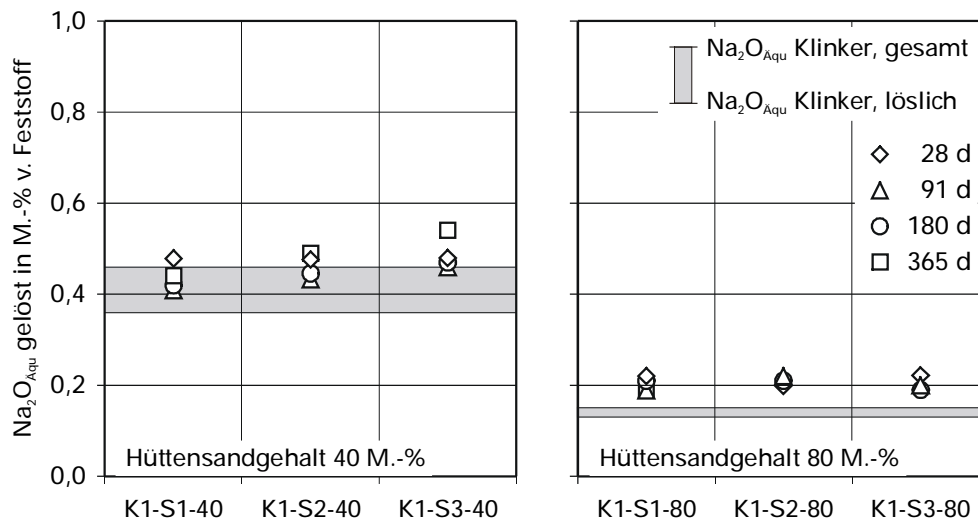


Bild 4.10: In der Porenlösung gelöster Alkalianteil der mit Hüttensand S1, S2 und S3 und Klinker K1 hergestellten Zementsteine

Die vorgestellten Untersuchungen zeigen, dass der lösliche Alkalianteil des im Zement enthaltenen Klinkers immer überschritten wird. Die in den Reaktionsprodukten aufgenommene Alkalimenge entspricht also maximal einem Teil der bei der Reaktion des Hüttensands mobilisierten Alkalien. Um abzuschätzen, ob und wie viel Alkalien in den Reaktionsprodukten aufgenommen wurden, muss die insgesamt bei der Klinker- und Hüttensandreaktion mobilisierte Alkalimenge bekannt sein. Der Beitrag des Klinkers entspricht dessen löslichen Alkalianteil. Da die Alkalien als Netzwerk-wandler bei der Korrosion des Hüttensandglases unmittelbar gelöst werden [Sch 77], muss der mobilisierte Alkalianteil des Hüttensands  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu mobil}}(\text{S})$  näherungsweise proportional zu dessen Reaktionsgrad  $\alpha(\text{S})$  sein. Für die vorliegenden Untersuchungen wurde daher der Reaktionsgrad des Hüttensands mittels selektiven Lösens bestimmt (vgl. Kap. 3.4.7.2). Bezogen auf den Feststoff berechnet sich daraus der Beitrag des Hüttensands zum Alkalihaushalt nach Formel 5.4:

$$\alpha(\text{S}) \cdot h \cdot \text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu}}(\text{S}) = \text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu mobil}}(\text{S}) \quad [\text{g} / 100 \text{ g Feststoff}] \quad [\text{Formel 5.4}]$$

Dabei beschreibt  $h$  den Anteil des Hüttensands im Zement. Tafel 4.2 zeigt die Ergebnisse der Berechnung. Der Reaktionsgrad des Hüttensands sinkt mit steigendem Hüttensandanteil des eingesetzten Zements. Nach einer Hydrationsdauer von 365 Tagen haben in Zementstein K1-S1-20 60 % des Hüttensands reagiert, in Zementstein K1-S1-40 47 % und in Zementstein K1-S1-80 40 %. Aufgrund des höheren Hüttensandanteils im Zement steigt dennoch die absolut umgesetzte Hüttensandmenge bezogen auf 100 g des Feststoffs. Somit steigt die mobilisierte Alkalimenge (Beitrag des Hüttensands) mit zunehmendem Hüttensandanteil im Zement.

Tafel 4.2: Mit selektivem Lösen bestimmter reagierter Hüttensandanteil und daraus berechneter mobilisierter Alkalianteil

Zement	Alter	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu}}$ (S)	Reaktionsgrad $\alpha$ (S)	reagierter Anteil (S)	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu mobil}}$ (S)
	d	M.-%	% v. S	g/100 g Feststoff	
K1-S1-20	28	0,54	40	8,0	0,04
	91		47	9,4	0,05
	365		67	13,4	0,07
K1-S1-40	28		35	14,0	0,08
	91		44	17,6	0,10
	365		59	23,6	0,13
K1-S1-80	28		32	25,6	0,14
	91		36	28,8	0,16
	365		48	38,4	0,21

Addiert man diese Gehalte zu dem löslichen Alkalianteil des im Zement enthaltenen Klinkers, erhält man die insgesamt aus den Zementhauptbestandteilen mobilisierte Alkalimenge. In Bild 4.11 ist der mobilisierte Alkalianteil ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu, mobil}}$ ) aus Hüttensand und Klinker (grau unterlegte Bereiche) im Vergleich mit dem in der Porenlösung gelösten Alkalianteil (Symbole) nach einer Hydrationsdauer von 28, 91 und 365 Tagen dargestellt. Zur Orientierung ist der lösliche Alkalianteil des im Zement enthaltenen Klinkers als gestrichelte Linie eingetragen. Im Rahmen der Messgenauigkeit entspricht der in der Porenlösung gelöste Alkalianteil des Zementsteins K1-S1-20 in etwa dem mobilisierten Alkalianteil aus der Hüttensand- und Klinkerreaktion. D. h., in den Reaktionsprodukten hat keine Alkaliaufnahme stattgefunden. Dagegen liegt der in der Porenlösung gelöste Alkalianteil in Zementstein K1-S1-40 geringfügig und in Zementstein K1-S1-80 deutlich unter dem mobilisierten Alkalianteil. Demnach werden in diesen Zementsteinen Alkalien in den Reaktionsprodukte aufgenommen. Die Bindungskapazität der Reaktionsprodukte reicht dabei nicht aus, um sämtliche bei

der Reaktion des Hüttensands freigesetzten Alkalien aufzunehmen. In der Bilanz übersteigt daher der gelöste Alkalianteil den löslichen Alkalianteil des im Zement enthaltenen Klinkers.

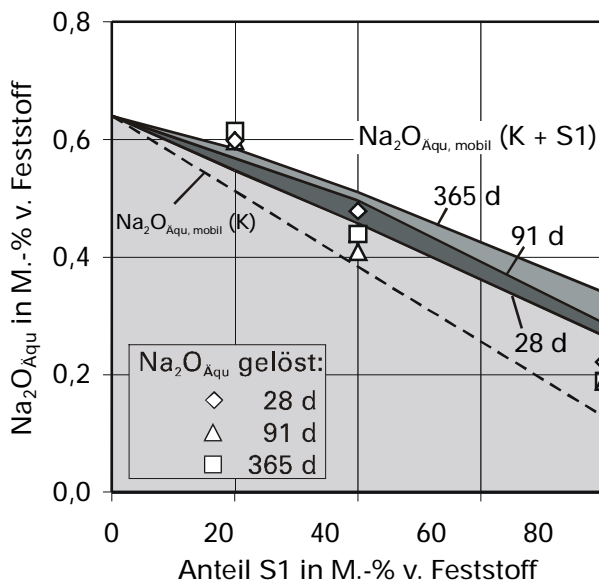


Bild 4.11: Bei der Reaktion des Hüttensands und Klinkers freigesetzte Alkalimenge im Vergleich mit dem in der Porenlösung gelösten Alkalianteil

#### 4.2.4 Alkalihaushalt steinkohlenflugaschehaltiger Zementsteine

##### 4.2.4.1 Alkaliionenkonzentration

Bild 4.12 zeigt die Alkaliionenkonzentration der Porenlösung und den daraus berechneten pH-Wert der mit Klinker K1 und den Flugaschen V1 und V2 hergestellten Zementsteine im Vergleich mit der des Portlandzementsteins Z1 in Abhängigkeit von der Hydrationsdauer. In der Porenlösung der flugaschehaltigen Zementsteine steigt die Alkaliionenkonzentration innerhalb der ersten zwei Tage schnell an. Danach verlangsamt sich die Alkalifreisetzung und die Alkaliionenkonzentration erreicht nach 28 Tagen ein Maximum. Dabei sinkt die maximal erreichte Alkaliionenkonzentration mit zunehmendem Flugascheanteil im Zement. In den Zementsteinen K1-V1-40 und K1-V1-60 entspricht die maximale Alkaliionenkonzentration der Porenlösung etwa der aus der Alkaliionenkonzentration des Portlandzementsteins berechneten Verdünnungskonzentration. Dagegen übersteigt sie im Zementstein K1-V1-20 die Verdünnungskonzentration deutlich.

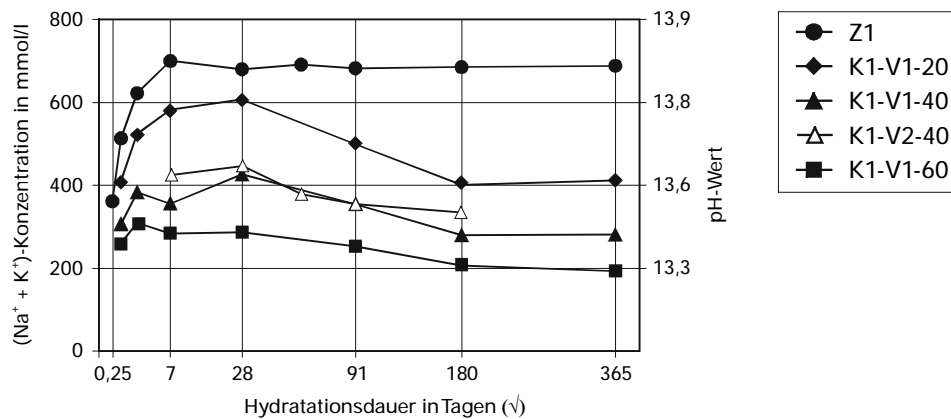


Bild 4.12: Einfluss von Flugasche auf die Alkaliionenkonzentration der Porenlösung,  $w/z = 0,50$ , der berechnete pH-Wert gilt nur für Porenlösungen aus Zementsteinen älter als 2 d

Zwischen 28 und 180 Tagen sinkt die Alkaliionenkonzentration in der Porenlösung der flugaschehaltigen Zementsteine kontinuierlich. Die Abnahme ist um so stärker, je geringer der Flugascheanteil im Zement ist. So wird die Alkaliionenkonzentration des Zementsteins K1-V1-20 um ca. 200 mmol/l verringert. Dadurch sinkt der pH-Wert von 13,8 auf 13,6. Dagegen nimmt die Alkaliionenkonzentration in dem Zementstein K1-V1-60 in demselben Zeitraum nur um ca. 90 mmol/l ab. Von Beginn an ist der pH-Wert in der Porenlösung dieses Zementsteins jedoch geringer als der der flugascheärmeren Zementsteine. Er liegt nach 28 Tagen bei ca. 13,5, nach 365 Tagen bei etwa 13,3. Zwischen 180 und 365 Tagen verändert sich die Alkaliionenkonzentration nicht weiter.

Es wurde geprüft, wie sich eine Flugasche V2 mit einem höherem  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu}}$  von 3,00 M.-% auf die Alkalität der Porenlösung auswirkt. Flugasche V2 wurde zu 40 M.-% gegen den Klinker ausgetauscht. Die Alkaliionenkonzentration der Porenlösung dieses Zementsteins entspricht der des mit derselben Menge der alkaliärmeren Flugasche hergestellten Zementsteins K1-V1-40. Die in der Flugasche enthaltenen Alkalien sind demnach für die Alkaliionenkonzentration der Porenlösung von untergeordneter Bedeutung. Da die Wirkung der Flugaschen V1 und V2 sich nicht wesentlich unterschied, wird im Folgenden nur noch auf Flugasche V1 eingegangen.

#### 4.2.4.2 Gelöster Alkalianteil

In Bild 4.13 ist der in der Porenlösung der flugaschehaltigen Zementsteine gelöste Alkalianteil dargestellt. Nach einer Hydrationsdauer von 28 Tagen entspricht der gelöste Alkalianteil dem Gesamtalkaligehalt des im Zement enthaltenen Klinkers. Es

müssen also bereits zu diesem Zeitpunkt Alkalien aus dem Flugascheglas in die Porenlösung abgegeben worden sein, da der lösliche Alkalianteil des Klinkers überschritten wird. Im weiteren Verlauf der Hydratation sinkt der gelöste Alkalianteil in allen flugaschehaltigen Zementsteinen. Nach einer Hydrationsdauer von 91 Tagen entspricht er etwa dem löslichen Alkalianteil des Klinkers. Nach 180 Tagen liegt er in allen Zementsteinen unterhalb des löslichen Alkalianteils des Klinkers und verändert sich bis zu einer Hydrationsdauer von 365 Tagen nur noch geringfügig. In den Reaktionsprodukten werden demnach sowohl die bei der Reaktion der Flugasche als auch ein Teil der bei der Reaktion des Klinkers mobilisierten Alkalien aufgenommen.

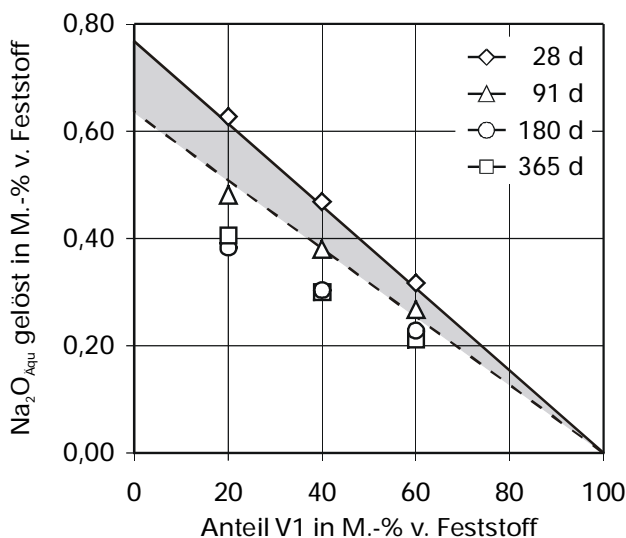


Bild 4.13: In der Porenlösung gelöster Alkalianteil der mit Klinker K1 und Flugasche V1 hergestellten Zementsteine

Die Differenz zu dem Alkaliangebot aus dem Klinker sinkt mit zunehmendem Flugaschegehalt im Zement. Unter der Voraussetzung, dass sich die Löslichkeit der im Klinker enthaltenen Alkalien nicht verändert, sind für diesen Verlauf zwei Ursachen denkbar. Zum Einen ist es möglich, dass die Reaktionsprodukte in den flugaschereicheren Zementsteinen weniger Alkalien aufnehmen. Zum Anderen kann hier eine Überlagerung von Lösungs- und Bindungsvorgängen vorliegen, indem der Beitrag der Flugasche zum Alkalihaushalt steigt, die in den Reaktionsprodukten aufgenommene Alkalimenge sich jedoch nicht verändert.

Aus dem reagierten Flugascheanteil wurde analog zu den Untersuchungen an den hüttensandhaltigen Zementsteinen (vgl. Kap. 4.2.3.2) der Alkalibetrag der Flugasche berechnet (Tafel 4.3). Da nur das Flugascheglas als reaktiv betrachtet werden kann, wurde der Berechnung des mobilisierten Alkalianteils das  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu}}$  des Glases (2,30 M.-%) zugrundegelegt (Anhang: Tafel A 3).

Tafel 4.3: Mit selektivem Lösen bestimmter reagierter Flugascheanteil und daraus berechneter mobilisierter Alkalianteil

Zement	Alter	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu}} \text{ V}$	Reaktions- grad $\alpha(\text{V})$	reagierter Anteil (V)	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu mobil}} \text{ (V)}$
	d	M.-%	% v. V	g/100 g Feststoff	
K1-V1-20	28	2,30	18	2,6	0,06
	91		27	5,4	0,12
	365		39	7,8	0,18
K1-V1-40	28		18	7,2	0,17
	91		22	8,8	0,20
	365		32	12,8	0,29
K1-V1-60	28		16	9,6	0,22
	91		20	12,0	0,28
	365		21	12,6	0,29

Nach 28 Tagen weist die Flugasche in allen Zementsteinen einen Reaktionsgrad zwischen 16 und 18 % auf. Bei weiterer Hydratation sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit der Flugasche mit steigendem Flugascheanteil des eingesetzten Zements. So haben im Zementstein K1-V1-60 nach 365 Tagen nur 21 % der Flugasche reagiert, im Zementstein K1-V1-40 32 % und im Zementstein K1-V1-20 39 %. Der mit steigendem Flugascheanteil sinkende Phasenumsatz hängt eng mit den strukturellen Zementsteineigenschaften (Porosität, Durchlässigkeit) und der abnehmenden Alkalität der Porenlösung zusammen [Hae 95]. Aufgrund des höheren Flugaschegehalts steigt dennoch ihr Beitrag zum Alkalihaushalt in den flugaschereicheren Zementsteinen.

Bild 4.14 zeigt den bei der Reaktion des Klinkers und der Flugasche mobilisierten Alkalianteil (grau unterlegter Bereich) im Vergleich zu dem in der Porenlösung gelösten (Symbole) nach einer Hydratationsdauer von 28, 91 und 365 Tagen. In den flugaschereicheren Zementsteinen K1-V1-40 und K1-V1-60 übersteigt der mobilisierte Alkalianteil den in der Porenlösung gelösten bereits nach 28 Tagen deutlich. Demnach müssen bereits in diesem Stadium Alkalien in den Reaktionsprodukten aufgenommen worden sein. In dem Zementstein K1-V1-20 entspricht nach 28 Tagen der gelöste dagegen in etwa dem mobilisierten Alkalianteil. Von einer Alkalibindung ist hierbei nicht auszugehen. In allen Zementsteinen werden im weiteren Verlauf der Hydratation sukzessive Alkalien aus der Porenlösung entfernt. Unabhängig von der Zusammensetzung des verwendeten Zements entspricht die von den Reaktionsprodukten aufgenommene Alkalimenge einem  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu}}$  von 0,35 M.-% pro 100 g Feststoff. Die abnehmende Differenz zu dem löslichen Alkalianteil des Klinkers ist somit auf



den steigenden Beitrag der Flugasche zum Alkalihaushalt und nicht auf eine geringere Alkaliaufnahme in den Reaktionsprodukten zurückzuführen.

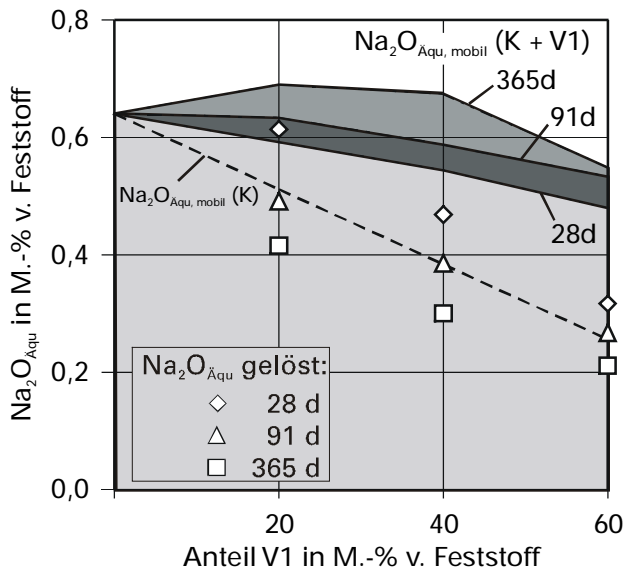


Bild 4.14: Bei der Reaktion der Flugasche und des Klinkers mobilisierter Alkalianteil im Vergleich mit dem in der Porenlösung gelösten Alkalianteil

#### 4.2.5 Alkalihaushalt silicastaubhaltiger Zementsteine

##### 4.2.5.1 Alkaliionenkonzentration

Im Vergleich zu Hüttensand oder Steinkohlenflugasche hat Silicastaub einen sehr viel stärkeren Einfluss auf den Alkalihaushalt der Porenlösung. Bild 4.15 zeigt die Alkaliionenkonzentration in der Porenlösung der silicastaubhaltigen Zementsteine im Vergleich zu der Konzentration des Portlandzementsteins Z1. Aus dem Bild geht hervor, dass die Alkaliionenkonzentration der Porenlösung durch den Zusatz des Silicastaubs überproportional abnimmt. So bewirkt der Einsatz von 15 M.-% Silicastaub im Zement eine Abnahme der Alkaliionenkonzentration auf weniger als ein Drittel der Alkaliionenkonzentration in der Porenlösung des Portlandzementsteins. Der pH-Wert sinkt dadurch auf ca. 13,3.

Aufgrund der hohen Reaktivität des Silicastaubs setzt die alkalibindende Wirkung bereits in der Frühphase der Hydratation ein. Dabei ist anfänglich ein wiederholtes Lösen und Binden der Alkalien festzustellen. Nach einer ersten schnellen Reduktion steigt die Alkaliionenkonzentration in der Porenlösung der silicastaubhaltigen Zementsteine nach unterschiedlich langer Hydrationsdauer erneut an. Die Konzentrationserhöhung beginnt um so früher, je geringer der Silicastaubanteil im Zement ist. So setzt die Konzentrationszunahme in den mit Zement K1-D1-5 hergestellten Zementsteinen bereits nach einer Hydrationsdauer von 7 Tagen ein, in den mit den

Zementen K1-D1-10 und K1-D2-10 hergestellten nach 56 Tagen und in den mit Zement K1-D1-15 hergestellten erst nach 91 Tagen.

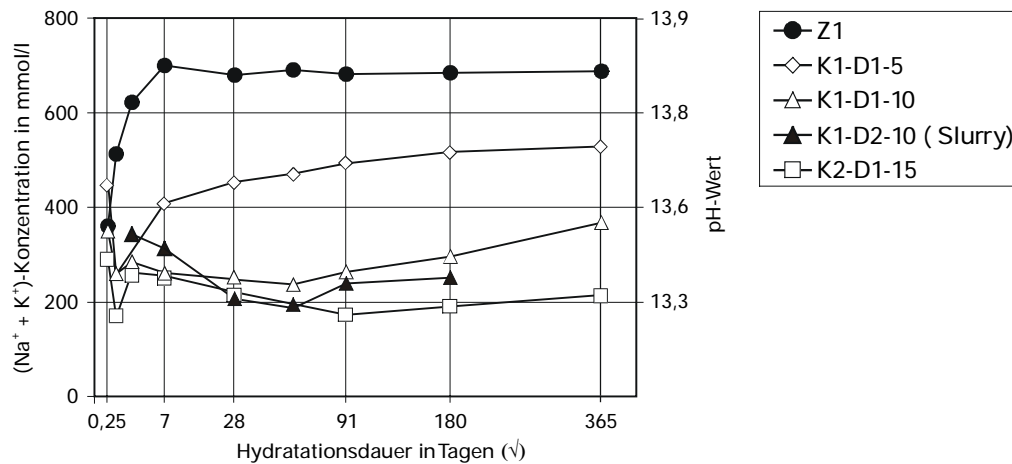


Bild 4.15: Einfluss des Silicastaubs auf die Alkaliionenkonzentration der Porenlösung,  $w/z = 0,50$ , der berechnete pH-Wert gilt nur für Porenlösungen aus Zementsteinen älter als 2 d

Die Alkaliionenkonzentration der Porenlösung des Portlandzementsteins wird in keinem der silicastaubhaltigen Zementsteine innerhalb des untersuchten Zeitraums erreicht. Der stetige Anstieg in der Alkaliionenkonzentration der Porenlösung in den Zementsteinen K1-D1-10 und K1-D1-15 deutet jedoch darauf hin, dass die Konzentrationszunahme nach einer Hydrationsdauer von 365 Tagen noch nicht abgeschlossen ist. Diese Tendenz bestätigen Untersuchungen von [She 02] und [Duc 00]. Danach setzt sich die Alkalifreisetzung in silicastaubreichen Zementsteinen über Jahre hinweg fort. Nur bei dem Zementstein K1-D1-5 verringert sich die Konzentrationszunahme zwischen 90 und 365 Tagen.

Die bisher in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen wurden mit Zementsteinen durchgeführt, in denen der Silicastaub in Form eines Pulvers zugemischt wurde. Bei diesen Zementsteinen gelang eine homogene Verteilung des Silicastaubs nicht. Vielmehr bildete der Silicastaub Agglomerate mit einem Durchmesser von bis zu 50  $\mu\text{m}$ . Diese Agglomerate können wie eine reaktive Gesteinskörnung wirken und ebenso wie diese mit den Alkaliionen der Porenlösung ein quellfähiges Alkali-Kiesel-Gel bilden. Gelangt dieses Gel beim Auspressen in die Porenlösung, erhöht sich deren Alkaliionenkonzentration.

Um auszuschließen, dass die Zunahme der Alkaliionenkonzentration auf eine Verunreinigung der Porenlösung durch dieses Alkali-Silicat-Gel zurückzuführen ist, wurde zusätzlich die Porenlösung des mit einer Silicastaubsuspension (Slurry) hergestellten

Zementsteins K1-D2-10 untersucht. In der Matrix dieses Zementsteins konnten keine Silicastaubagglomerate nachgewiesen werden. Bild 4.15 zeigt, dass auch in der Porenlösung dieses Zementsteins die Alkaliionenkonzentration ab einer Hydratationsdauer von 56 Tagen ansteigt. Die gemessene Alkaliionenkonzentration entspricht dabei ungefähr der des Zementsteins, der mit derselben Menge an pulverförmigem Silicastaub hergestellt wurde. Die gute Übereinstimmung deutet darauf hin, dass die Zunahme der Alkaliionenkonzentration der Porenlösung auf einen systematischen Effekt zurückzuführen ist, der mit den Reaktionen des Silicastaubs in Zusammenhang steht.

#### 4.2.5.2 Gelöster Alkalianteil

Die Ursache für den Anstieg der Alkaliionenkonzentration kann entweder auf einer zunehmenden Wasserbindung während der Hydratation oder auf einer erneuten Alkalifreisetzung beruhen. Bild 4.16 zeigt den in der Porenlösung der silicastaubhaltigen Zementsteine gelösten Alkalianteil in Abhängigkeit vom Silicastaubgehalt im Zement. In allen Zementsteinen ist in Abhängigkeit von der Hydratationsdauer eine Zunahme des in der Porenlösung gelösten Alkalianteils zu verzeichnen. Dennoch liegt der gelöste Alkalianteil auch nach 365 Tagen in allen Zementsteinen deutlich unterhalb des löslichen Alkalianteils des Klinkers. Es kann also eindeutig von einer Aufnahme der aus dem Klinker stammenden Alkalien ausgegangen werden.

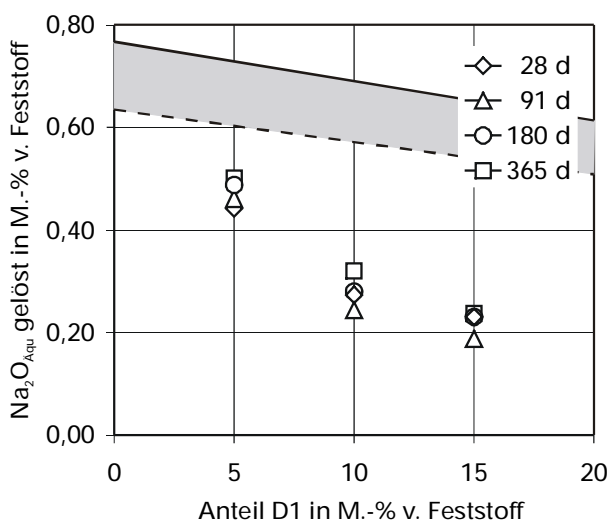


Bild 4.16: In der Porenlösung gelöster Alkalianteil der mit Klinker K1 und Silicastaub D hergestellten Zementsteine

Bei den hüttensand- und steinkohlenflugaschehaltigen Zementsteinen sank die Differenz zu dem Alkaliangebot aus dem Klinker mit steigendem Anteil dieser Hauptbestandteile. Im Gegensatz dazu steigt die alkalibindende Wirkung des Silicastaubs mit zunehmendem Silicastaubanteil im Zement. Die Alkaliaufnahme verläuft jedoch nicht linear zum Silicastaubanteil im Zement. So bewirkt eine Erhöhung des Sili-

castaubanteils von 5 auf 10 M.-% eine Verdoppelung des gebundenen Alkalianteils (Differenz von gelöstem Alkalianteil zu löslichem Alkalianteil des Klinkers). Eine weitere Erhöhung des Silicastaubanteils auf 15 M.-% hat dagegen einen wesentlich geringeren Effekt zur Folge. Dieser Verlauf deutet auf die Bildung von Reaktionsprodukten mit unterschiedlicher Bindungskapazität hin.

#### **4.2.6 Alkalihaushalt metakaolinhaltiger Zementsteine**

##### **4.2.6.1 Alkaliionenkonzentration**

Metakaolin ist wie Silicastaub ein sehr reaktives Puzzolan. Es besteht zu mehr als 90 M.-% aus Kieselsäure und Aluminiumoxid. Es ist daher wahrscheinlich, dass bei seiner Reaktion aluminiumhaltige CSH-Phasen gebildet werden. Untersuchungen an synthetisch hergestellten aluminiumhaltigen CSH-Phasen zufolge [Hon 02, Sta 89] steigt die Neigung der CSH-Phasen Alkalien zu sorbieren durch den Einbau des Aluminiums. Um diese Hypothese zu prüfen, wurden die Porenlösungen von Zementsteinen, die 10 M.-% Metakaolin enthielten, untersucht.

Bild 4.17 zeigt den Einfluss des Metakaolins auf die Alkaliionenkonzentration der Porenlösung. Um einen direkten Vergleich mit der Wirksamkeit des Silicastaubs ziehen zu können, wurden ebenfalls die Alkaliionenkonzentrationen in der Porenlösung der Zementsteine K1-D1-5 und K1-D1-10 sowie des Referenz-Portlandzementsteins in das Bild eingetragen. Danach führt der Einsatz von Metakaolin ähnlich wie Silicastaub zu einer sehr schnellen, überproportional starken Reduzierung der Alkaliionenkonzentration in der Porenlösung. Die Wirkung ist aber weniger ausgeprägt als bei einer gleichen Menge von Silicastaub. Die Alkaliionenkonzentration der Porenlösung des Zementsteins K1-Q-10 entspricht fast exakt der des Zementsteins K1-D1-5. Ebenso wie bei den silicastaubhaltigen Zementsteinen steigt auch die Alkaliionenkonzentration in der Porenlösung des Zementsteins K1-Q-10 nach der ersten Reduktion wieder an. Die Zunahme setzt sich bis zum Alter von 91 Tagen fort. Bei Abschluss dieser Arbeit lagen noch keine Daten über Porenlösungen von Zementsteinen älter als 91 Tage vor. Der Verlauf deutet darauf hin, dass die Alkaliionenkonzentration der Porenlösung auch im weiteren Verlauf der Hydratation weiter ansteigt.

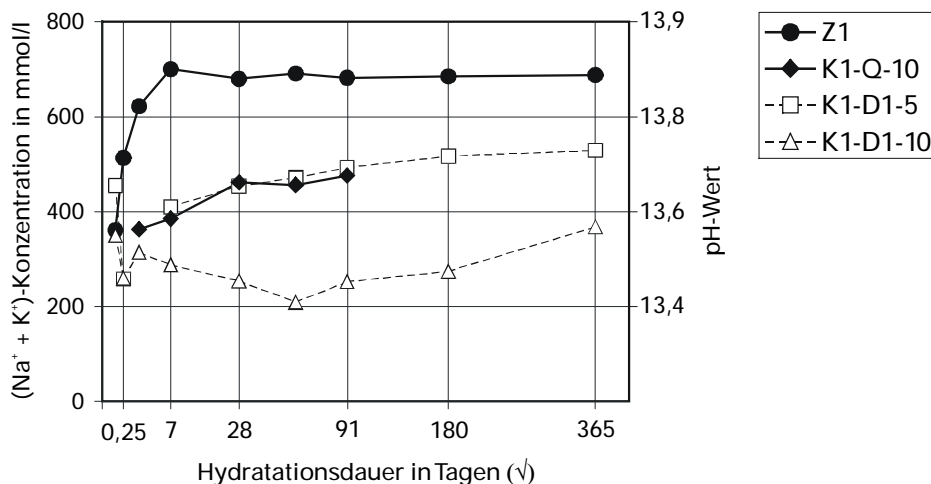


Bild 4.17: Einfluss von Metakaolin im Vergleich zu Silicastaub auf die Alkaliionenkonzentration der Porenlösung, w/z = 0,50, der berechnete pH-Wert gilt nur für Porenlösungen aus Zementsteinen älter als 2 d

#### 4.2.7 Bindungsstabilität der Alkalien

In den vorhergehenden Kapiteln wurde gezeigt, dass die Reaktionsprodukte z. T. erhebliche Mengen von Alkalien aufnehmen. Beruht die Aufnahme auf der Bildung eines Gleichgewichts zwischen den in der Porenlösung gelösten und den an den CSH-Phasen sorbierten Alkalien, können bei einer Abnahme der Alkaliionenkonzentration die Alkalien wieder an die Lösung abgegeben werden. Eine solche Situation könnte z. B. bei einer nachträglichen Feuchtaufnahme oder einer Carbonatisierung des Betons eintreten.

Um die Bindungsstabilität der in den Reaktionsprodukten aufgenommenen Alkalien zu prüfen, wurden die hydratisierten Zementsteine nach dem in Kapitel 3.3.1.4 beschriebenen Verfahren eluiert. Nach einer Elutionsdauer von 1, 2 und 7 Tagen wurde die Lösung abfiltriert und auf ihre Alkaliionenkonzentration analysiert. Aus der Alkaliionenkonzentration des Eluats wurde der eluierbare Alkalianteil bezogen auf den Feststoff berechnet. Tafel A 23 im Anhang zeigt, dass sich der eluierbare Alkalianteil in Abhängigkeit von der Elutionsdauer nur geringfügig verändert. Im Folgenden wird daher nur auf die nach einer Elutionsdauer von 7 Tagen ermittelten Werte eingegangen.

Bild 4.18 bis Bild 4.20 vergleichen den in der Porenlösung gelösten Alkalianteil (Balken) der hüttensand-, steinkohlenflugasche- oder silicastaubhaltigen Zementsteine mit dem eluierbaren Alkalianteil (Symbole) in Abhängigkeit von der Hydrationsdauer. Aus den Bildern gehen die folgenden Zusammenhänge hervor:

Bei den hüttensandhaltigen Zementsteinen K1-S1-20 und K1-S1-40 entspricht der eluierbare Alkalianteil ungefähr dem Alkaligehalt der Porenlösung. In diesen Zementsteinen werden, wie in Kap.4.2.3.2 dargestellt, keine oder nur wenig Alkalien in den Reaktionsprodukten aufgenommen. Die Elution bewirkt demnach lediglich einen Austausch der Porenlösung und die eluierbare Alkalimenge entspricht etwa dem insgesamt mobilisierten Alkalianteil. In dem Zementstein K1-S1-80 übersteigt der eluierbare den in der Porenlösung gelösten Alkalianteil dagegen geringfügig. Wie in Kapitel 4.2.3 gezeigt wurde, wurden in diesem Zementstein geringe Mengen von Alkalien in den Reaktionsprodukten gebunden. Demnach kann der gebundene Alkalianteil bei einer Verringerung der Alkaliionenkonzentration der umgebenden Porenlösung wieder freigesetzt werden.

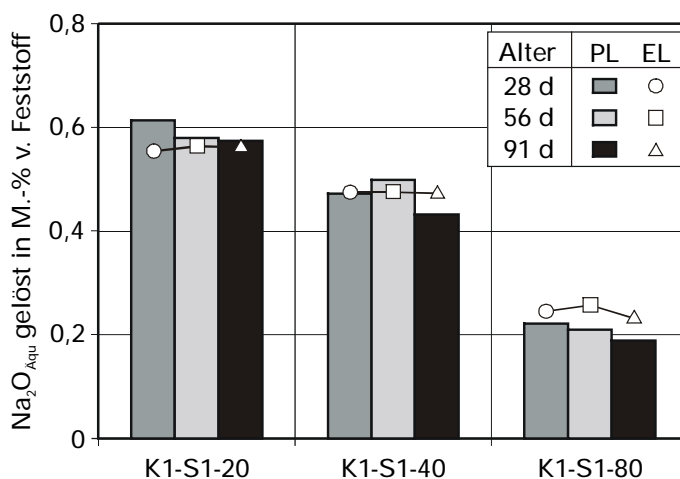


Bild 4.18: Eluierbarer (EL) und in Porenlösung (PL) gelöster Alkalianteil der hüttensandhaltigen Zementsteine; Elutionsdauer: 7 d

Der eluierbare Alkalianteil der flugaschehaltigen Zementsteine steigt mit zunehmender Hydrationsdauer (Bild 4.19). Dieser Verlauf ist gegenläufig zu dem in der Porenlösung gelösten Alkalianteil, der in demselben Hydrationsstadium kontinuierlich abnimmt (vgl. Kap. 4.2.4). Nach 56 bzw. 91 Tagen, nachdem Alkalien in den Reaktionsprodukten aufgenommen wurden, übersteigt der eluierbare den in der Porenlösung gelösten Alkalianteil in allen flugaschehaltigen Zementen. Er ist jedoch geringer als die aus der Reaktion der Flugasche und des Klinkers mobilisierte Alkalimenge (vgl. Bild 4.14). D. h., die beobachtete Alkalibindung ist in einem veränderten Umgebungsmilieu zumindest teilweise nicht stabil. Die Differenz zwischen dem eluierbaren und dem in der Porenlösung gelösten Alkalianteil steigt dabei mit zunehmendem Flugaschegehalt im Zement und übersteigt den löslichen Alkalianteil des im Zement enthaltenen Klinkers. Somit stammt eindeutig ein Teil der Alkalien aus der Flugasche und den bei ihrer Reaktion gebildeten Reaktionsprodukten.

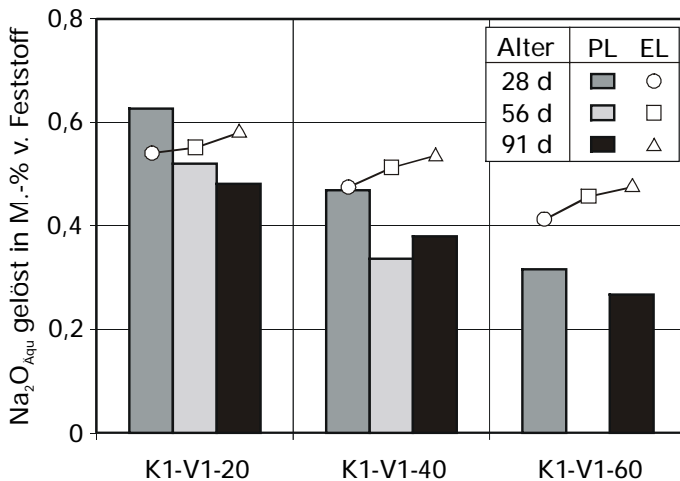


Bild 4.19: Eluierbarer (EL) und in Porenlösung (PL) gelöster Alkalianteil der flugaschehaltigen Zementsteine; Elutionsdauer: 7 d

Bild 4.20 zeigt den eluierbaren Alkalianteil der silicastaubhaltigen Zementsteine. Wie bei den flugaschehaltigen Zementsteinen übersteigt auch hierbei der eluierbare den in der Porenlösung gelösten Alkalianteil deutlich. Die Differenz zu dem in der Porenlösung gelösten Alkalianteil steigt dabei mit zunehmendem Silicastaubanteil im Zement. Unter Berücksichtigung der hohen Bindungsrate der Alkalien in den silicastaubhaltigen Zementsteinen (vgl. Kap. 4.2.5) wird jedoch deutlich, dass dennoch ein Teil der Alkalien in den Reaktionsprodukten gebunden bleiben muss. Die alkali-bindende Wirkung nimmt dabei mit zunehmendem Silicastaubanteil im Zement zu.

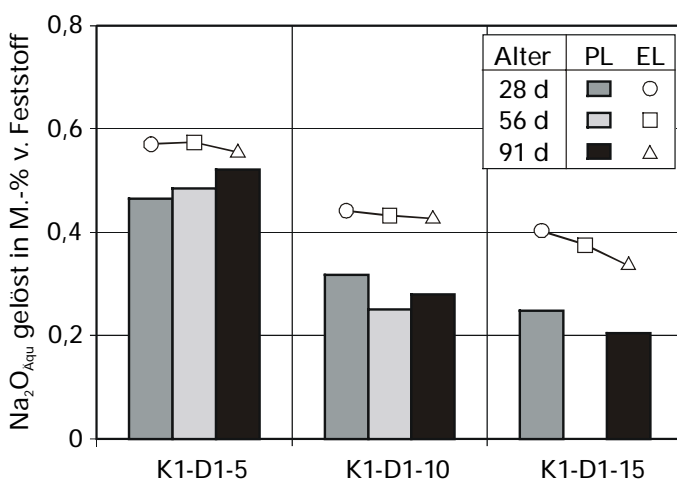


Bild 4.20: Eluierbarer (EL) und in Porenlösung (PL) gelöster Alkalianteil der silicastaubhaltigen Zementsteine; Elutionsdauer: 7 d

#### 4.2.8 Einfluss eines erhöhten Alkaliangebots auf den wirksamen Alkalianteil

Die bisher vorgestellten Untersuchungen wurden an Zementsteinen, die mit dem vergleichsweise alkaliarmen Klinker K1 hergestellt wurden, durchgeführt. Die Untersuchungen hatten zum Ziel, den prinzipiellen Einfluss der verschiedenen Zementbestandteile auf den Alkalihaushalt der Porenlösung zu erfassen. Die Elutionstests (Kap. 4.2.7) zeigten, dass die in den Reaktionsprodukten aufgenommenen Alkalien

bei einer Verringerung der Alkalität der Porenlösung zumindest teilweise wieder freigesetzt werden. Dies kann umgekehrt bedeuten, dass bei einem erhöhten Alkaliangebot mehr Alkalien in den Reaktionsprodukten aufgenommen werden. Gegenstand der folgenden Untersuchungen war es zu klären, in welcher Weise sich das Verhältnis zwischen den von der Feststoffphase aufgenommenen und den in der Porenlösung gelösten Alkalien in Abhängigkeit von dem Alkaliangebot verändert.

#### 4.2.8.1 Kompositzementsteine

Es wurden die Porenlösungen von Kompositzementsteinen, die mit einem alkalireicheren Klinker (K2) bzw. Portlandzement (Z3) hergestellt wurden, untersucht. Zusätzlich wurden mit Klinker K1 hergestellte Zementleime mit NaOH und KOH im Zugabewasser aufdotiert (vgl. Kap. 3.3.1.1). Die untersuchten Zementsteine enthielten 40 M.-% Hüttensand S1 oder Flugasche V1 bzw. 10 M.-% Silicastaub D1. Die Alkaliionenkonzentration der Porenlösungen der Zementsteine ist in Bild 4.21 dargestellt.

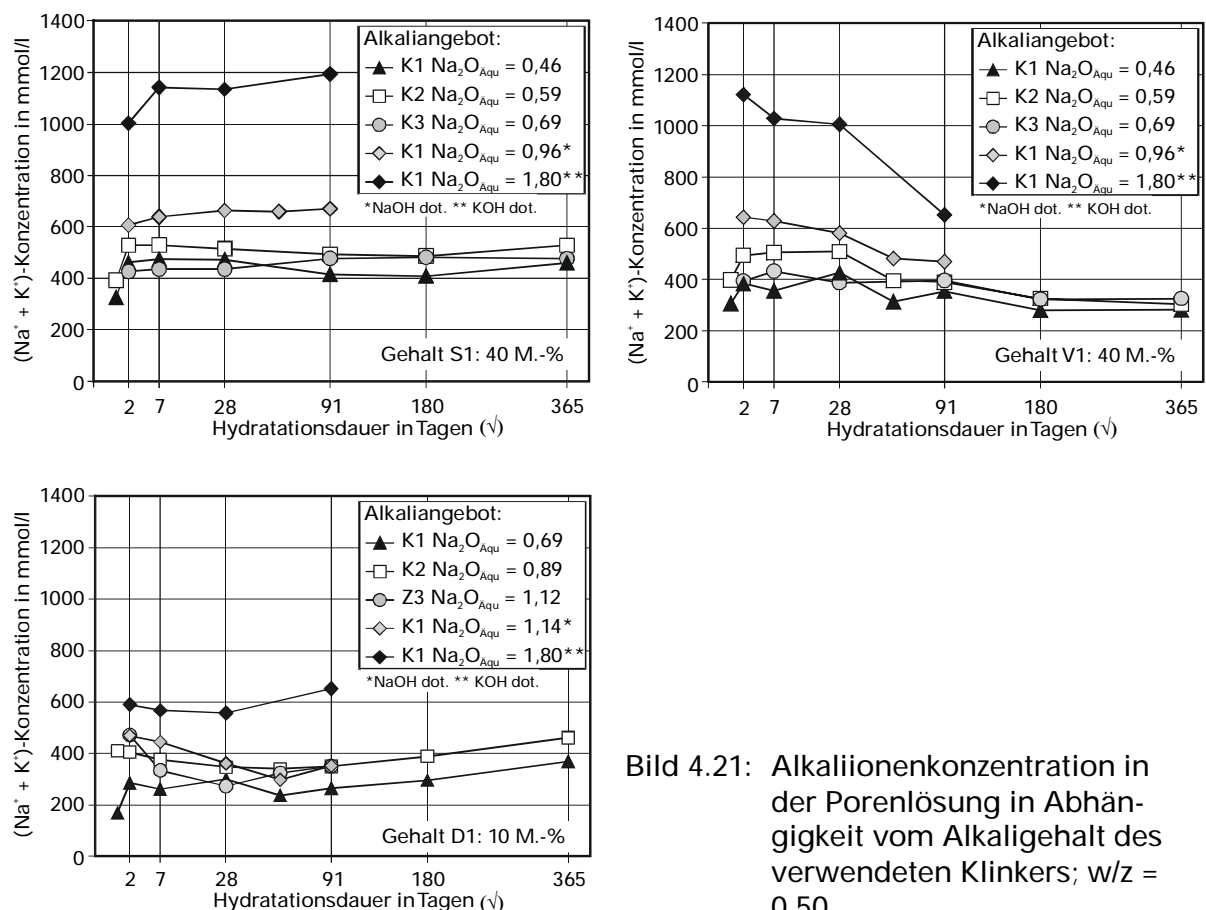


Bild 4.21: Alkaliionenkonzentration in der Porenlösung in Abhängigkeit vom Alkaligehalt des verwendeten Klinkers; w/z = 0,50

Aus dem Bild geht hervor, dass die zeitabhängige Entwicklung der Alkaliionenkonzentration in der Porenlösung der Zementsteine der in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen entspricht. D. h., in den hüttensandhaltigen Zementsteinen erreicht



sie nach etwa 7 Tagen ein Niveau, das sich bei weiterer Hydratation nicht mehr verändert. In den flugaschehaltigen Zementsteinen verringert sich die Alkaliionenkonzentration der Porenlösung spätestens nach einer Hydratationsdauer von 28 Tagen stetig. In den silicastaubhaltigen Zementsteinen werden nach einer ersten schnellen Bindung von Alkalien ab einer Hydratationsdauer von 56 bzw. 91 Tagen erneut Alkalien an die Porenlösung abgegeben. Die prinzipiellen Wirkmechanismen der verschiedenen Zementbestandteile werden demnach durch das veränderte Alkaliangebot nicht verändert.

Erwartungsgemäß ist die Alkaliionenkonzentration der Porenlösung in den mit den alkalireicheren Klinkern hergestellten bzw. dotierten Zementsteinen höher als in den mit Klinker K1 hergestellten. Insbesondere bei den puzzolanhaltigen Zementsteinen fällt jedoch auf, dass die Alkaliionenkonzentration nicht in dem Maße steigt, wie das Angebot aus dem Klinker zunimmt. So unterscheidet sich die Alkaliionenkonzentration in den mit NaOH dotierten silicastaub- und steinkohlenflugaschehaltigen Zementsteinen nach einer Hydratationsdauer von 91 Tagen nur noch geringfügig von der der undotierten Zementsteine. Der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Umsatz durch die latent-hydraulischen und puzzolanischen Zementbestandteile war in den untersuchten Zementen vergleichbar. Dies deutet darauf hin, dass auch der Reaktionsgrad Stoffe ähnlich ist. Unter dieser Voraussetzung kann der beobachtete Verlauf nur auf eine verstärkte Alkalibindung in den Reaktionsprodukten zurückzuführen sein.

In Bild 4.22 bis Bild 4.24 ist der in der Porenlösung gelöste Alkalianteil (Symbole) in Abhängigkeit von dem Alkaligehalt des im Zement enthaltenen Klinkers bzw. Klinker plus Dotierlösung dargestellt. Dieser Anteil wurde als Alkaliangebot betrachtet, da er relativ schnell verfügbar ist. Die gestrichelte Linie kennzeichnet den Gesamtalkaligehalt des Zementsystems (Klinker / Klinker plus Dotierlösung plus S, V, D).

Wie die Bilder zeigen, steigt der in der Porenlösung gelöste Alkalianteil mit zunehmendem Alkaliangebot. Dabei ist die Zunahme wesentlich geringer als der Anstieg des Alkaliangebots. Entspricht der gelöste Alkalianteil des alkaliärmsten hüttensandhaltigen Zementsteins in etwa dem Alkaliangebot (Diagonale), so liegt er in dem alkalireichsten Zementstein deutlich unterhalb der Diagonalen (Bild 4.22). D. h., hierbei wurden eindeutig Alkalien aus der Lösung in den Reaktionsprodukten aufgenommen. Derselbe Zusammenhang ist auch bei den puzzolanhaltigen Zementsteinen erkennbar. Bei den flugaschehaltigen Zementsteinen zeigt sich ferner (Bild 4.23), dass

auch die Reaktionsprodukte, die zwischen 28 und 91 Tagen gebildet werden, mit steigendem Alkaliangebot mehr Alkalien aufnehmen.

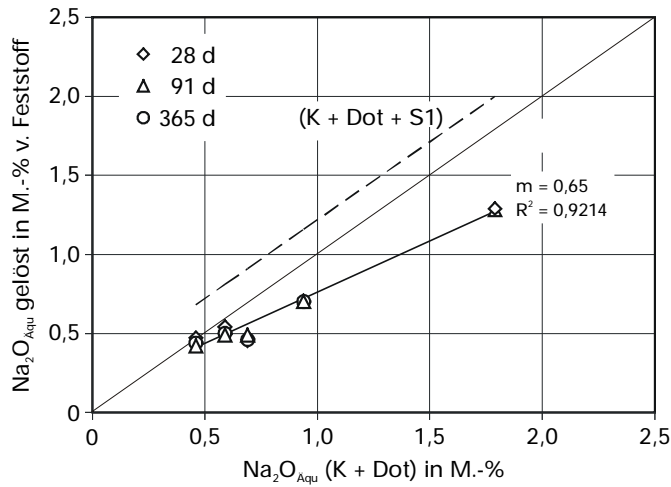


Bild 4.22: Gelöster Alkalianteil der mit 40 M.-% Hüttensand S1 hergestellten Zementsteine in Abhängigkeit vom Alkaliangebot

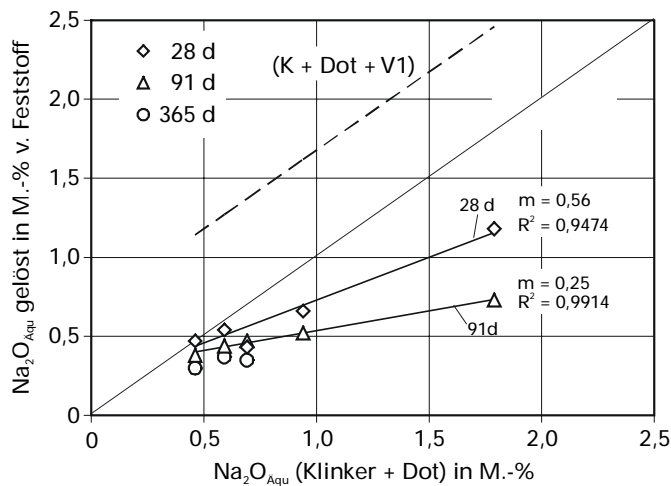


Bild 4.23: Gelöster Alkalianteil der mit 40 M.-% Flugasche V1 hergestellten Zementsteine in Abhängigkeit vom Alkaliangebot

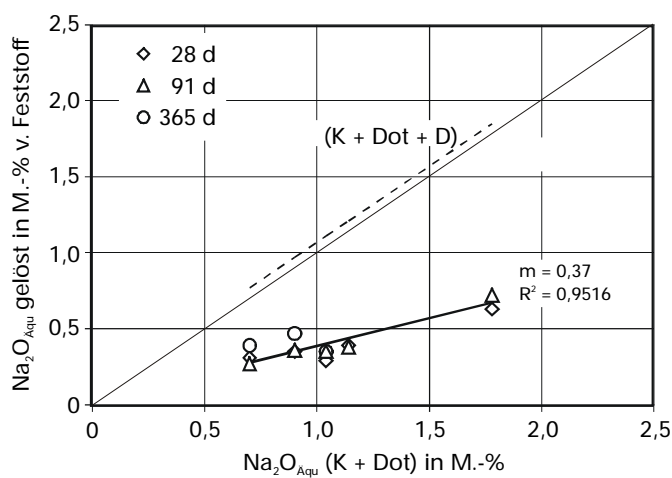


Bild 4.24: Gelöster Alkalianteil der mit 10 M.-% Silicastaub hergestellten Zementsteine in Abhängigkeit vom Alkaliangebot (Klinker + Dotierlösung)

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass sich die Bindungskapazität der Reaktionsprodukte massiv in Abhängigkeit von dem Alkaliangebot verändert. Somit kann der in der Porenlösung des Zementsteins gelöste Alkalianteil je nach Zementzusammensetzung in unterschiedlichem Maß von dem Gesamtalkaligehalt abweichen. Wird demnach dieselbe Menge eines latent-hydraulischen oder puzzolanischen Zementhauptbestandteils mit einem alkalireicheren Klinker verwendet, so ist zwar prinzipiell mit einem höheren wirksamen Alkalianteil und damit einer höheren Gefährdung durch eine schädigende AKR zu rechnen, die Zunahme ist jedoch wesentlich geringer als die Erhöhung des Potentials. Bei der Voraussage des wirksamen Alkaligehalts muss daher die veränderte Bindungskapazität der Reaktionsprodukte berücksichtigt werden.

Aus dem Steigungsmaß  $m$ , das in den Bildern für den betrachteten Konzentrationsbereich dargestellt ist, kann der Zusammenhang zwischen der Zunahme des Alkaliangebots und dem gelösten Alkalianteil abgelesen werden. Berücksichtigt man den Gehalt der Hauptbestandteile, steigt deren alkalibindende Wirkung in der Reihenfolge Hüttensand < Steinkohlenflugasche << Silicastaub. Die hier dargestellten Steigungsmaße gelten nur für die untersuchten Zementzusammensetzungen. Wie sich der Zusammenhang zwischen Alkaliangebot und aufgenommener Alkalimenge bei anderen Zementzusammensetzungen entwickelt, muss in weiterführenden Untersuchungen geklärt werden.

#### ***4.2.8.2 Alkaliaufnahme durch latent-hydraulische und puzzolanische Reaktionsprodukte***

Die im vorhergehenden Kapitel dargestellten Untersuchungen an den Zementsteinen mit erhöhtem Alkaliangebot zeigen, dass die Bindung von Alkalien in den Reaktionsprodukten mit zunehmendem Alkaliangebot steigt. Im Zementssystem ist es jedoch nicht möglich, den individuellen Einfluss der Reaktionsprodukte der latent-hydraulischen und puzzolanischen Bestandteile von dem des Klinkers zu differenzieren. Insbesondere die zeitliche Entwicklung des gelösten Alkalianteils in der Porenlösung der flugaschehaltigen Zementsteine legt den Schluss nahe, dass auch die bei der Reaktion der weiteren Hauptbestandteile gebildeten Reaktionsprodukte erheblichen Einfluss auf den wirksamen Alkalianteil eines Zements nehmen.

Die folgenden Untersuchungen hatten zum Ziel, die Bindungskapazität der bei der latent-hydraulischen und puzzolanischen Reaktion gebildeten Produkte zu beurteilen. Hierzu wurde die Porenlösung von Bindemittelleimen, die außer den Zementhaupt-

bestandteilen Hüttensand, Steinkohlenflugasche oder Silicastaub nur  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und Alkalihydroxidlösung enthielten, untersucht. Die Zusammensetzung der Gemische sowie der Anregungslösungen sind in Kapitel 3.3.2.1 beschrieben. Bei diesen Versuchsreihen wurde u. a. geprüft, ob durch die Reaktionsprodukte  $\text{K}^+$  oder  $\text{Na}^+$  bevorzugt aufgenommen werden. Daher wurde das Natrium- und Kaliumangebot variiert. In Bild 4.25 bis Bild 4.27 ist die Alkaliaufnahme durch die Reaktionsprodukte der Hauptbestandteile in verschiedenen Altern in Abhängigkeit vom Alkaliangebot der Lösung dargestellt. Um die Aufnahme direkt miteinander vergleichen zu können, sind die Ergebnisse in  $\text{mmol}/100\text{ g}$  des Hauptbestandteils dargestellt. Aus den Bildern gehen die folgenden Zusammenhänge hervor:

Wie bei den untersuchten Zementsteinen, steigt auch in den Bindemittelleimen die Alkaliaufnahme in den Reaktionsprodukten fast linear zum Alkaliangebot aus der Lösung. Also muss sich auch hierbei die Bindungskapazität der Reaktionsprodukte für die Alkalien in Abhängigkeit vom Alkaliangebot aus der Lösung unterscheiden. Im Rahmen der Messgenauigkeit sind dabei keine Unterschiede zwischen der Bindung von  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  festzustellen. D. h., die Aufnahme von Natrium oder Kalium orientiert sich am Angebot aus der Lösung.

Erwartungsgemäß weisen die Reaktionsprodukte des Silicastaubs die höchste Bindungskapazität auf (Bild 4.25). Bereits nach 7 Tagen sind fast die Hälfte, nach 28 Tagen mehr als 90 % der angebotenen Alkalien in den Reaktionsprodukten aufgenommen worden. Der gebundene Anteil verändert sich bei fortschreitender Hydratation nicht weiter. Im Gegensatz zu allen untersuchten silicastaubhaltigen Zementsteinen, konnte in dem klinkerfreien System keine Freisetzung von Alkalien aus den Reaktionsprodukten festgestellt werden. Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, dass das vorliegende  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bereits nach 28 Tagen vollständig reagiert hat (Tafel A 29) und das auf den Silicastaub bezogene Alkaliangebot aus der Lösung sehr viel geringer ist als im Zementssystem.

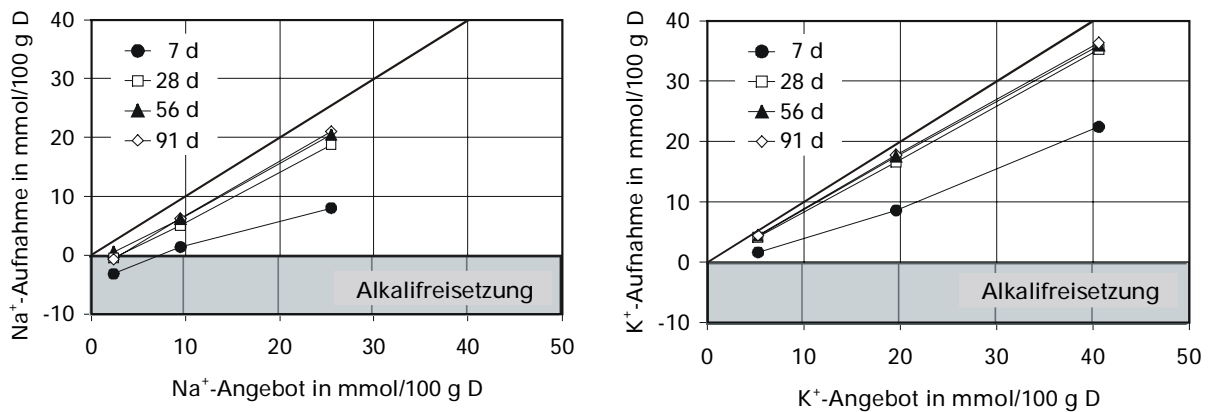


Bild 4.25: Natrium- und Kaliumaufnahme durch die Reaktionsprodukte des Silicastaubs in Abhängigkeit vom Alkaliangebot aus der Lösung

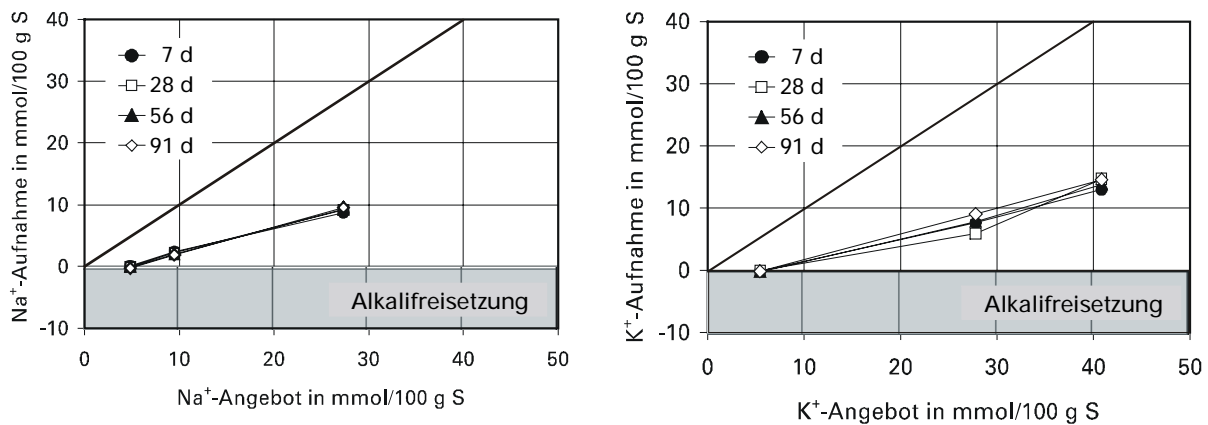


Bild 4.26: Natrium- und Kaliumaufnahme durch die Reaktionsprodukte des Hütten-sands S1 in Abhängigkeit vom Alkaliangebot aus der Lösung

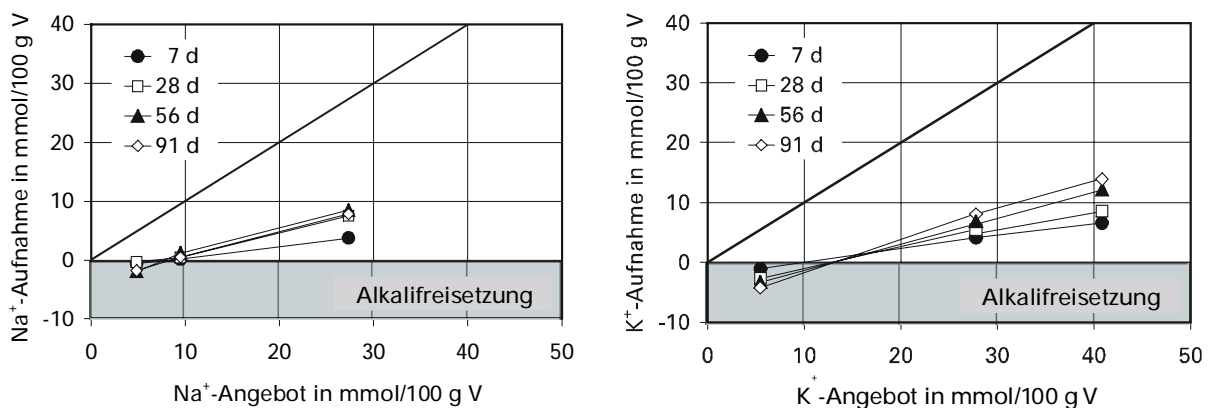


Bild 4.27: Natrium- und Kaliumaufnahme durch die Reaktionsprodukte der Steinkohlenflugasche V1 in Abhängigkeit vom Alkaliangebot aus der Lösung

Die Reaktionsprodukte des Hütten-sands nehmen sehr viel weniger Alkalien auf (Bild 4.26). Es zeigt sich zudem die Tendenz, dass aus den Hütten-sanden bei einem niedrigen Alkaliangebot die Alkalifreisetzung aus dem Hütten-sand gegenüber der Alkali-aufnahme in den Reaktionsprodukten überwiegt. Bei höherem Alkaliangebot binden

die Reaktionsprodukte des Hüttensands etwa ein Drittel der angebotenen Alkalien. Wie in den Zementsteinen verändert sich der gelöste bzw. gebundene Alkalianteil zwischen 7 und 91 Tagen nicht. Die Reaktionsprodukte der Hüttensande S2 und S3 verhalten sich vergleichbar (Tafel A 22) und werden daher nicht gesondert aufgeführt.

Die Alkaliaufnahme in den Reaktionsprodukten der Flugasche (Bild 4.27) steigt über die gesamte betrachtete Hydrationsdauer. Wie bei den Hüttensanden ist auch bei Flugasche V1 eine Alkalifreisetzung bei geringem Angebot aus der Lösung festzustellen, die sich mit zunehmender Hydrationsdauer verstärkt. Es werden demnach über die gesamte Reaktionsdauer Alkalien aus dem Flugascheglas gelöst. Dagegen nimmt die Alkalibindung bei relativ hohem Alkaliangebot aus der Lösung kontinuierlich mit steigender Hydrationsdauer zu. Nach 56 bis 91 Tagen entspricht der gebundene Anteil in etwa der Alkalibindung durch den Hüttensand. Dies ist zunächst vor dem Hintergrund der stark alkalibindenden Wirkung der Flugasche in den flugaschehaltigen Zementsteinen erstaunlich. Möglicherweise ist die geringere Alkalibindung auf eine verlangsamte Flugaschereaktion in den hier geprüften Bindemittelleimen und somit geringere Menge an Reaktionsprodukten zurückzuführen.

### ***4.3 Untersuchung der Feststoffphase***

Die im Folgenden erläuterten Untersuchungen der Feststoffphase hatten zum Ziel, die Reaktionsprozesse, durch die der in der Porenlösung gelöste Alkalianteil beeinflusst wird, zu charakterisieren. Hierzu zählt die Lösung von Alkalien durch den Reaktionsfortschritt der Zementbestandteile, die schon in den vorhergehenden Kapiteln behandelt wurde. Hauptaspekt der nachfolgenden Untersuchungen war es, die unterschiedliche Wirkungsweise der Hauptbestandteile in Zusammenhang mit den Veränderungen der Feststoffphase zu erfassen. Dabei war ein weiteres Ziel, die bei der Reaktion der Hüttensande und puzzolanischen Zementbestandteile gebildeten Produkte zu charakterisieren und deren Bindungskapazität abzuschätzen.

#### ***4.3.1 $\text{Ca(OH)}_2$ -Umsatz durch die latent-hydraulischen und puzzolanischen Bestandteile***

Die puzzolanische Reaktion beruht im Wesentlichen darauf, dass bei hohem pH-Wert Bestandteile der Puzzolane – wie  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – in der Porenlösung gelöst werden und anschließend mit dem während der Reaktion des Klinkers im Zementstein freigesetzten  $\text{Ca(OH)}_2$  unter Bildung von CSH-, CAH- oder CASH-Phasen reagieren. D. h.,

die Reaktion ist mit dem Umsatz von  $\text{Ca(OH)}_2$  verbunden. Latent-hydraulische Hüttensande sind zwar aufgrund ihres hohen CaO-Gehalts prinzipiell in der Lage auch ohne eine  $\text{Ca(OH)}_2$ -Zufuhr von außen festigkeitsrelevante Phasen zu bilden, aber auch bei ihrer Reaktion wird ein Teil des bei der Klinkerreaktion abgespaltenen  $\text{Ca(OH)}_2$  umgesetzt [Loc 00]. Prinzipiell gibt daher die Abnahme des  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalts im Zementstein Aufschluss über den zeitlichen Ablauf der puzzolanischen und latent-hydraulischen Reaktion.

An den hydratisierten Zementsteinen wurde der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt mittels thermoanalytischer Untersuchungen bestimmt (Kap. 3.4.6). Die Ergebnisse sind im Anhang in Tafel A 26 bis Tafel A 29 zusammengefasst. Der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Umsatz ( $\Delta\text{CH}$ ) durch die latent-hydraulischen und puzzolanischen Hauptbestandteile (S, V und D) kann näherungsweise aus der Differenz zwischen dem  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt der Kompositzementsteine ( $\text{CH}_{\text{kZ}}$ ) und dem Referenz-Portlandzementstein ( $\text{CH}_Z$ ) nach Formel 5.5 errechnet werden:

$$\Delta\text{CH} = \frac{k \text{CH}_Z - \text{CH}_{\text{kZ}}}{(1-k)} \quad [\text{g}/100 \text{ g (S, V, D)}] \quad [\text{Formel 5.5}]$$

Dabei beschreibt  $k$  den Anteil des Portlandzementklinkers im Kompositzement. Die Berechnung setzt voraus, dass sich der Reaktionsgrad des Klinkers in den Kompositzementen nicht verändert. Da sich der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt in den dotierten und in den mit den alkalireicheren Klinkern hergestellten Zementsteinen nicht signifikant unterschied (vgl. Tafel A 26 bis Tafel A 29), wird im Folgenden nur auf die mit Klinker K1 hergestellten Zementsteine eingegangen.

Bild 4.28 zeigt den  $\text{Ca(OH)}_2$ -Umsatz durch die Hüttensande S1 bis S3 bei unterschiedlichem Hüttensandanteil im Zement in Abhängigkeit von der Hydrationsdauer. Wie aus dem Bild hervorgeht, unterscheidet sich der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Umsatz in Abhängigkeit von der Zementzusammensetzung deutlich. Am geringsten ist der Umsatz in dem hüttensandreichsten Zementstein K1-S1-80. Er erreicht nach 2 Tagen einen Wert von etwa  $3,5 \text{ g Ca(OH)}_2 / 100 \text{ g S}$ , der sich im weiteren Verlauf der Hydratation nur wenig verändert. In den hüttensandärmeren Zementsteinen mit 20 bis 40 M.-% Hüttensand ist der Umsatz wesentlich höher. Aus dem Kurvenverlauf lassen sich verschiedene Phasen der Reaktion ableiten. Innerhalb der ersten 28 Tage wird in den hüttensandhaltigen Zementsteinen nur wenig  $\text{Ca(OH)}_2$  umgesetzt. Unterschiede im  $\text{Ca(OH)}_2$ -Umsatz in Abhängigkeit von der Zementzusammensetzung sind in diesem Alter noch nicht zu erkennen. Ab einem Alter von 28 Tagen unterscheidet sich

der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Umsatz in Abhängigkeit vom Hüttensandgehalt jedoch deutlich. Nach 365 Tagen erreicht der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Umsatz durch den Hüttensand in dem Zementstein K1-S1-20 einen Wert von rd. 25 g  $\text{Ca(OH)}_2$  / 100 g S, während er in den mit 40 M.-% Hüttensand hergestellten Zementsteinen bei rd. 13 g  $\text{Ca(OH)}_2$  / 100 g S liegt. Bei gleichem Gehalt im Zement unterscheidet sich der Umsatz durch die Hüttensande S1, S2 und S3 nicht signifikant. Ein etwas geringerer Umsatz ist bei Hüttensand S3 festzustellen.

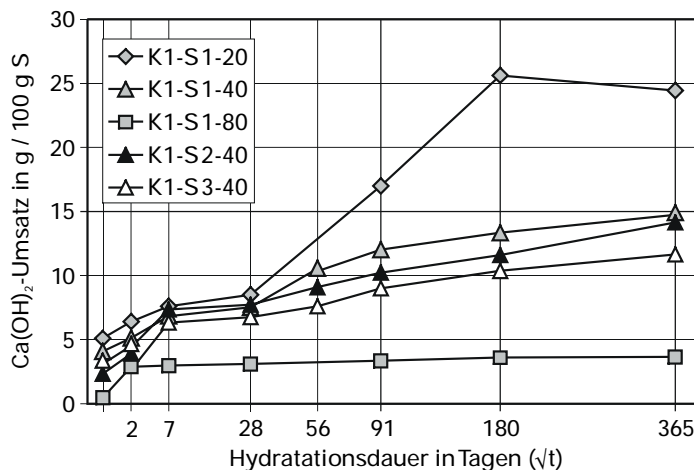


Bild 4.28:  $\text{Ca(OH)}_2$ -Umsatz durch die Hüttensande S1, S2, S2 bei unterschiedlicher Zementzusammensetzung

Ein vergleichbarer Zusammenhang ist auch bei unterschiedlichem Flugascheanteil im Zement zu erkennen (Bild 4.29). Innerhalb der ersten 28 Tage ist der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Umsatz durch die Flugasche sehr gering und liegt unabhängig vom Flugascheanteil bei etwa 4 g  $\text{Ca(OH)}_2$  / pro 100 g V. Die Hauptumsatzphase liegt unabhängig vom Flugascheanteil zwischen 28 und 91 Tagen und verdeutlicht das Einsetzen der puzolanischen Reaktion. Dabei ist der Umsatz in dem Zementstein K1-V1-20 am höchsten. In den Zementsteinen K1-V1-40 und K1-V1-60 werden bis zu einer Hydratationsdauer von 91 Tagen etwa gleich große Mengen an  $\text{Ca(OH)}_2$  umgesetzt. Nach 91 Tagen verlangsamt sich die Reaktion der Flugasche. Während jedoch in den Zementsteinen K1-V1-20 und K1-V1-40 der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Umsatz weiter fortschreitet, kommt er in dem Zementstein K1-V1-60 fast zum Erliegen.



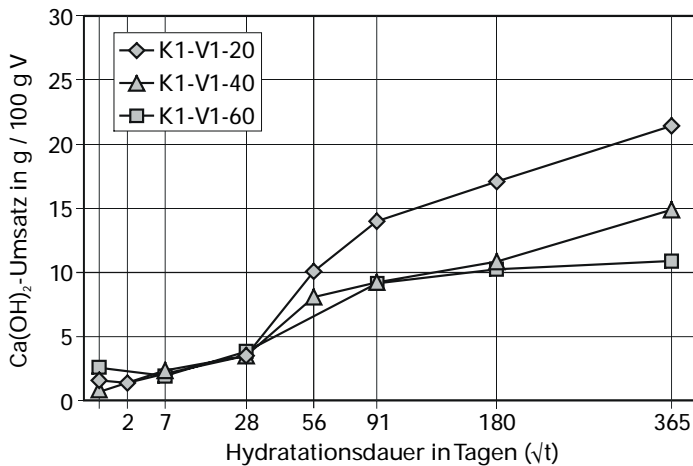


Bild 4.29:  $\text{Ca(OH)}_2$ -Umsatz durch Flugasche V1 bei unterschiedlicher Zementzusammensetzung

Aufgrund der sehr hohen Reaktivität des Silicastaubs erfolgt der stärkste Umsatz von  $\text{Ca(OH)}_2$  innerhalb der ersten zwei Tagen der Hydratation (Bild 4.30). Auch hierbei steigt der Umsatz mit sinkendem Silicastaubanteil im Zement. Nach 2 Tagen beträgt er im Zementstein K1-D1-5 etwa 120 g  $\text{Ca(OH)}_2$  / 100 g D, im Zementstein K1-D1-10 rd. 80 g  $\text{Ca(OH)}_2$  / 100 g D und im Zementstein K1-D1-15 rd. 50 g  $\text{Ca(OH)}_2$  / 100 g D. Bis zu einem Alter von 56 bis 91 Tagen wird weiterhin  $\text{Ca(OH)}_2$  umgesetzt, im Vergleich zu den ersten Tagen der Hydratation aber deutlich verlangsamt. Danach ist kein weiterer Umsatz von  $\text{Ca(OH)}_2$  festzustellen, obwohl in allen Zementsteinen noch  $\text{Ca(OH)}_2$  vorhanden ist. Demnach findet die in Kapitel 4.2.5 beschriebene Freisetzung der Alkalien in der Phase statt, in der durch den Silicastaub kein zusätzliches  $\text{Ca(OH)}_2$  mehr aufgenommen wird.

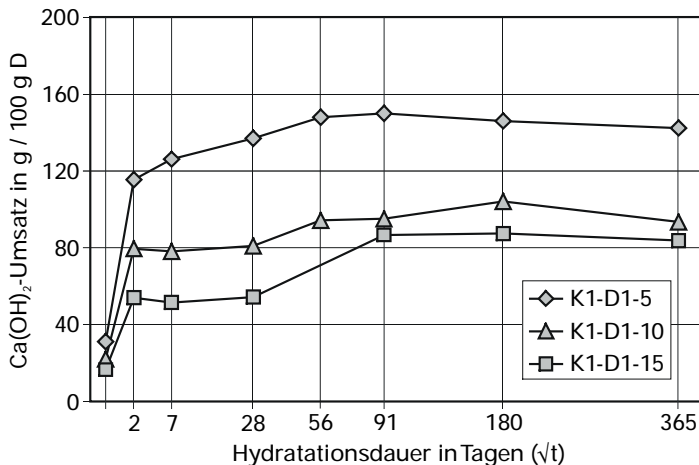


Bild 4.30:  $\text{Ca(OH)}_2$ -Umsatz durch Silicastaub bei unterschiedlicher Zementzusammensetzung

### 4.3.2 Stöchiometrische Zusammensetzung der CSH-Phasen

#### 4.3.2.1 CSH-Phasen der puzzolanischen und latent-hydraulischen Reaktion

Die bei der puzzolanischen und latent-hydraulischen Reaktion gebildeten CSH-Phasen können aufgrund der stofflichen Voraussetzungen dieser Zementhauptbestandteile eine andere Stöchiometrie als die Reaktionsprodukte des Klinkers aufwei-

sen. Dadurch kann sich die mittlere Zusammensetzung der CSH-Phasen in einem Kompositzementstein und damit die Bindungskapazität für die Alkalien im Vergleich zum Portlandzementstein deutlich verändern (vgl. Kap.2.3). Zum Verständnis der alkalibindenden Prozesse ist es daher notwendig, die durch den Einsatz von Hüttensand, Steinkohlenflugasche und Silicastaub hervorgerufenen Veränderungen der CSH-Phasen zu betrachten.

Die Zusammensetzung der bei der latent-hydraulischen und puzzolanischen Reaktion gebildeten CSH-Phasen kann näherungsweise aus dem Reaktionsgrad der Bestandteile (vgl. Tafel 4.2 und Tafel 4.3), deren chemischer Zusammensetzung und dem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Umsatz berechnet werden. Dieser Zusammenhang ist in Bild 4.31 dargestellt. Die gestrichelten Linien beschreiben den für ein definiertes Ca/Si-Verhältnis benötigten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Umsatz in Abhängigkeit vom Reaktionsfortschritt der Hauptbestandteile. Bei der Berechnung wurde die Bildung von Calciumaluminathydraten nicht berücksichtigt. Es handelt sich daher um Näherungswerte, die nur allgemeine Tendenzen wiederspiegeln können.

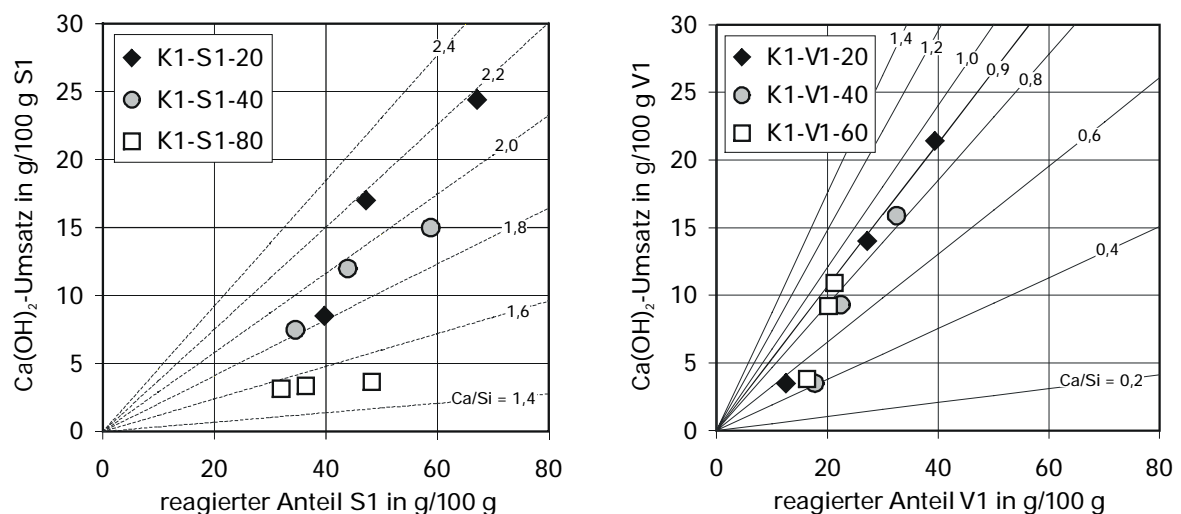


Bild 4.31: Aus  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Umsatz und Reaktionsfortschritt berechnetes Ca/Si-Verhältnis der CSH-Phasen der Hüttensand- und Steinkohlenflugasche-reaktion

Das Ca/Si-Verhältnis der bei der Hüttensandreaktion gebildeten CSH-Phasen unterscheidet sich deutlich in Abhängigkeit von der Zementzusammensetzung (Bild 4.31, links). Mit steigendem Hüttensandanteil im Zement sinkt der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Umsatz pro Gramm reagierten Hüttensands. Das bedeutet, es werden calciumärmere Reaktionsprodukte gebildet. Das molare Ca/Si-Verhältnis der untersuchten Hüttensande liegt zwischen 1,33 (S1, S2) und 1,0 (S2). Die Hüttensande wären demnach in der Lage, auch ohne  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Zufuhr CSH-Phasen zu bilden. Durch den  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Umsatz steigt

das Ca/Si-Verhältnis der gebildeten Phasen. Das aus dem Umsatz berechnete Ca/Si-Verhältnis der bei der Reaktion des Hüttensands gebildeten CSH-Phasen liegt im Zementstein K1-S1-20 zwischen 2,0 und 2,2, im Zementstein K1-S1-40 zwischen 1,8 und 2,0 und im Zementstein K1-S1-80 bei 1,6 und 1,5. Dabei steigt der Calciumgehalt der CSH-Phasen in den hüttensandärmeren Zementsteinen K1-S1-20 und K1-S1-40 mit steigender Reaktionsdauer kontinuierlich. Für CSH-Phasen aus der Portlandzementthydratation wird ein Ca/Si-Verhältnis von etwa 1,7 angegeben [Ric 99, Tay 86]. Mit einer Abnahme des Ca/Si-Verhältnisses im Vergleich zum Portlandzementstein und einer erhöhten Bindungskapazität der Phasen für die Alkalien ist demnach in hüttensandhaltigen Zementsteinen erst ab relativ hohen Hüttensandgehalten zu erwarten.

Eine analoge Betrachtung wurde für die bei der Reaktion der Flugasche gebildeten CSH-Phasen durchgeführt (Bild 4.31, rechts). Das molare Ca/Si-Verhältnis des Flugascheglasses liegt bei 0,13 (vgl. Tafel A 3 im Anhang). Daher ist bei gleichem  $\text{Ca(OH)}_2$ -Umsatz pro Gramm reagierter Flugasche das berechnete Ca/Si-Verhältnis der Reaktionsprodukte der Flugasche deutlich geringer als bei den Reaktionsprodukten des Hüttensands. Im Gegensatz zu den Reaktionsprodukten des Hüttensands unterscheidet sich das Ca/Si-Verhältnis der bei der Flugaschereaktion gebildeten CSH-Phasen in Abhängigkeit von der Zementzusammensetzung nur geringfügig und liegt zwischen 0,4 und 0,9. Dabei werden die CSH-Phasen mit zunehmendem Reaktionsfortschritt calciumreicher. Nach dem Strukturmodell des Tobermorits liegt die untere Stabilitätsgrenze der CSH-Phasen bei einem Ca/Si-Verhältnis von 0,9 [Wei 89]. Die berechneten geringeren Ca/Si-Verhältnisse deuten darauf hin, dass nur ein Teil des gelösten Flugascheglasses zu CSH-Phasen reagiert hat. Dies gilt vor allem vor dem Hintergrund, dass auch die bei der Auflösung des Flugascheglasses gebildeten Aluminate Calcium zur Reaktion benötigen. Neben CSH-Phasen und CAH-Phasen müssen daher andere calciumfreie oder -ärmere Reaktionsprodukte gebildet werden.

Zur Berechnung der bei der Reaktion des Silicastaubs gebildeten CSH-Phasen erschien eine Gegenüberstellung des Reaktionsgrads und des  $\text{Ca(OH)}_2$ -Umsatzes nicht sinnvoll. Aufgrund der hohen Reaktivität des Silicastaubs kann vorausgesetzt werden, dass er nach 28 Tagen bereits vollständig reagiert hat. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich für die Reaktionsprodukte in Zementstein K1-D1-5 ein Ca/Si-Verhältnis von rd. 1,3 bzw. von rd. 0,8 in den Zementsteinen K1-D1-10 und K1-D1-15. Demnach reicht in den silicastaubreicheren Zementsteinen der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Umsatz bzw.

das  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Angebot nicht aus, um den gelösten Silicastaubanteil vollständig zu stabilen CSH-Phasen umzusetzen.

#### 4.3.2.2 *Stöchiometrie aus Punktanalysen*

Die vorhergehenden Betrachtungen berücksichtigen ausschließlich die CSH-Phasen der latent-hydraulischen und puzzolanischen Reaktion. Die Bildung weiterer Verbindungen, bei denen Calcium umgesetzt wird wie z. B. CAH- oder CASH-Phasen wurde bei der Berechnung nicht berücksichtigt. Dadurch können die berechneten Ca/Si-Verhältnisse zu hoch angesetzt sein. Um die Zusammensetzung der CSH-Phasen in einem Zementstein zu ermitteln, müssen zudem die Reaktionsprodukte des Klinkers mit erfasst werden.

Ein realistischeres Bild über die Zusammensetzung der CSH-Phasen liefern Mikrobereichsanalysen des Zementsteins. Aus analytischen Gründen kann dabei nur ein mittleres Ca/Si-Verhältnis der CSH-Phasen ermittelt werden. Die in der Literatur angegebenen Werte für das Ca/Si-Verhältnis der CSH-Phasen reichen von 0,6 bis 2,0, im Extremfall bis zu 2,8 [Vie 96, Ray 81, Tay 84, Men 97]. Der weite Streubereich ist auf Unterschiede in der Zementzusammensetzung, im Hydratationsgrad und im Entstehungsort zurückzuführen. Zudem liegt das Analysenvolumen bei der Mikrobereichsanalyse mittels Mikrosonde oder EDX im Bereich von mehreren  $\mu\text{m}^3$ , während die Phasen im Nanometerbereich miteinander verwachsen sind. Das Messergebnis stellt daher in der Regel eine Mischanalyse mehrerer Phasen dar. Dennoch ist die Mikrobereichsanalyse z. Zt. das einzige Verfahren, mit dem die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte des Zementsteins – näherungsweise - erfasst werden kann.

Die folgenden Untersuchungen hatten zum Ziel, die Zusammensetzung der CSH-Phasen der Zementsteine in Abhängigkeit von der Zementzusammensetzung zu erfassen. Dazu wurden Anschliffe der hydratisierten Zementsteine mittels wellenlängendispersiver Mikrobereichsanalyse untersucht. Die Messbedingungen sind in Tafel A 32 dargestellt.

Bei der Auswertung wurden nur solche Messpunkte berücksichtigt, bei denen es sich offensichtlich um Hydratationsprodukte handelt. Das Auswahlkriterium war die Summe der Elemente auf Oxidbasis. In unhydratisierten Zementbestandteilen liegt die Summe der Oxide nahe 100 %, da diese kein Wasser enthalten. In den wasserhaltigen Reaktionsprodukten der Zementhydratation liegt sie deutlich unter 100 %. Für CSH-Phasen werden Werte von 60 – 80 % angegeben [Fam 02, Kje 98, Bon 94,

Scr 92, Har 87]. Bei der Auswertung wurden daher Analysen, bei denen unhydratisiertes Material miterfasst wurde (Summe der Oxide > 85 %), oder solche, bei denen die Porosität zu hoch war (Summe der Oxide < 20 M.-%), nicht berücksichtigt.

Um Unterschiede in der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit vom Bildungsort herauszuarbeiten, wurden die Analysenpunkte sowohl im inneren Produkt der Klinkerphasen als auch – in den Komposit- und Hochofenzementsteinen – entlang der Relikte der anderen Hauptbestandteile des Zementsteins gesetzt. Bereiche, die anhand des Grauwerts im Rückstreuелеlektronenbild eindeutig als  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  identifiziert werden konnten, wurden bei der Auswahl der Analysenpunkte nicht berücksichtigt.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ist daher in den Analysen deutlich unterrepräsentiert. Um einen Überblick über die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte zu erhalten, wurde von allen berücksichtigten Analysenpunkten das molare Si/Ca- und Al/Ca-Verhältnis berechnet und grafisch dargestellt.

#### 4.3.2.2.1 Portlandzementstein

Bild 4.32 zeigt das Al/Ca- über dem Si/Ca-Verhältnis der Reaktionsprodukte des Portlandzementsteins Z1 nach einer Hydratationsdauer von 28 und 91 Tagen. Die Analysenpunkte liegen entlang eines Dreiecks, dessen Eckpunkte durch AFm,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und die Lage der CSH-Phasen ( $\text{Si/Ca} \approx 0,5$ ,  $\text{Al/Ca} \approx 0,05$ ) beschrieben werden. Punkte, die in der Nähe der Verbindungslinien liegen, wurden dementsprechend als Mischanalysen der beiden Endglieder interpretiert. Punkte innerhalb des Dreiecks beschreiben Mischanalysen aus allen drei Phasen.

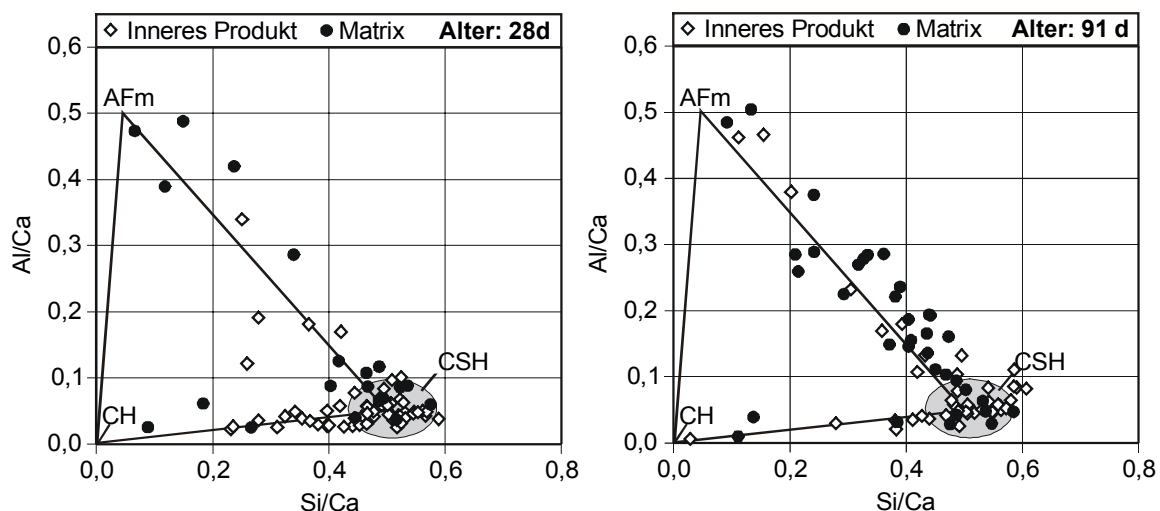


Bild 4.32: Al/Ca gegen Si/Ca-Verhältnis der Reaktionsprodukte des Portlandzementsteins Z1 nach unterschiedlicher Hydratationsdauer

Aus der Grundgesamtheit der Daten wurden die Analysen ausgewählt, von denen angenommen werden konnte, dass es sich um vergleichsweise reine CSH-Phasen handelt. Hierzu wurde der jeweilige Bereich für jeden Zementstein individuell anhand der Häufung der Analysenpunkte festgelegt. Er ist in den Bildern grau unterlegt dargestellt. Aus diesen Daten wurde durch eine statistische Auswertung die Kenngrößen der CSH-Phasen abgeleitet (Tafel A 32). Die CSH-Phasen weisen demnach nach 28 Tagen ein durchschnittliches Si/Ca-Verhältnis von  $0,50 (\pm 0,04)$  (entsprechend einem Ca/Si-Verhältnis von 2,0) und ein Al/Ca-Verhältnis von  $0,05 (\pm 0,02)$  auf. Nach 91 Tagen liegt das Si/Ca-Verhältnis bei einem Wert von  $0,54 (\pm 0,05)$  (Ca/Si = 1,85) und einem Al/Ca-Verhältnis von  $0,06 (\pm 0,02)$ . Das bedeutet, dass sich die Zusammensetzung der CSH-Phasen in Abhängigkeit von der Hydratationsdauer nur geringfügig verändert.

#### 4.3.2.2.2 Zementstein mit 40 M.-% Hüttensand

Bild 4.33 zeigt analog die Auswertung für Zementsteine, die mit 40 M.-% der Hüttensand hergestellt wurden. Da sich die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in den mit den Hüttensanden S1, S2 und S3 hergestellten Zementsteinen nicht unterschied, wurden die Ergebnisse zusammengefasst.

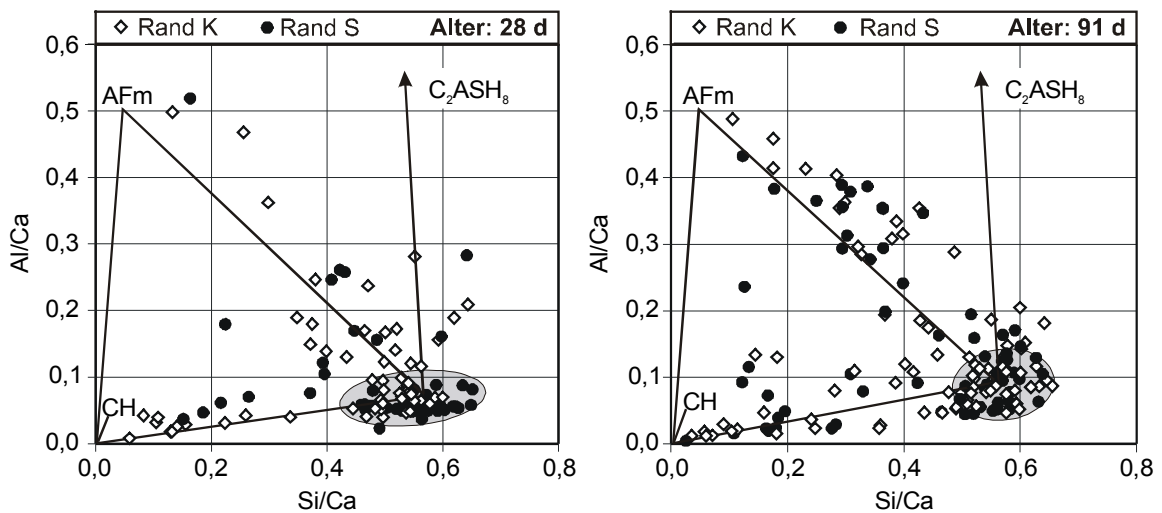


Bild 4.33: Al/Ca gegen Si/Ca-Verhältnis der Reaktionsprodukte der hüttensandhaltigen Zementsteine K1-S-40 (S = S1, S2, S3) nach 28 und 91 Tagen

Die Analysenpunkte liegen ähnlich wie beim Portlandzementstein entlang des Dreiecks AFm-Ca(OH)<sub>2</sub>-CSH. Zusätzlich liegen jedoch auch eine Reihe von Punkten außerhalb des Dreiecks. Diese können als Mischanalyse von Strätlingit (C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub>) und den silicatifreien AFm-Phasen interpretiert werden. Möglicherweise handelt es sich

dabei auch um hydrotalkitähnliche Phasen (MAH), die bei dieser Darstellung nicht erfasst werden.

Die Zusammensetzung der CSH-Phasen hat sich im Vergleich zu den Portlandzementsteinen verändert. Nach 28 Tagen ist das Si/Ca-Verhältnis der Punkte, die als CSH-Phasen interpretiert wurden, relativ breit und liegt zwischen 0,44 und 0,65. Die CSH-Phasen in der Nähe der Hüttensandkörner haben dabei etwas höhere Siliciumgehalte als die, die in der Nähe oder im inneren Produkt der Klinkerkörner gebildet wurden. Nach einer Hydratationsdauer von 91 Tagen weisen die CSH-Phasen unabhängig von ihrem Bildungsort einen etwas höheren Siliciumgehalt auf. Das durchschnittliche Si/Ca-Verhältnis liegt bei 0,56 ( $\pm 0,05$ ) ( $\text{Ca/Si} = 1,79$ ). Der Aluminiumgehalt der CSH-Phasen hat zugenommen. Die Phasen weisen ein durchschnittliches Al/Ca-Verhältnis von 0,09 ( $\pm 0,03$ ) auf. Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass durch den Einsatz von Hüttensand der Siliciumgehalt der CSH-Phasen nur geringfügig verändert wird, hingegen ist eine Zunahme des Aluminiumanteils zu verzeichnen.

#### 4.3.2.2.3 Zementstein mit 40 M.-% Steinkohlenflugasche

Bild 4.34 zeigt die Analysenergebnisse des flugaschehaltigen Zementsteins K1-V1-40. Auch in den flugaschehaltigen Zementsteinen liegt eine große Anzahl von Messpunkten außerhalb des Dreiecks  $\text{CSH-AFm-Ca(OH)}_2$ . Diese können analog zu den hüttensandhaltigen Zementsteinen als Mischphase zwischen den siliciumfreien AFm-Phasen und Strätlingit interpretiert werden.

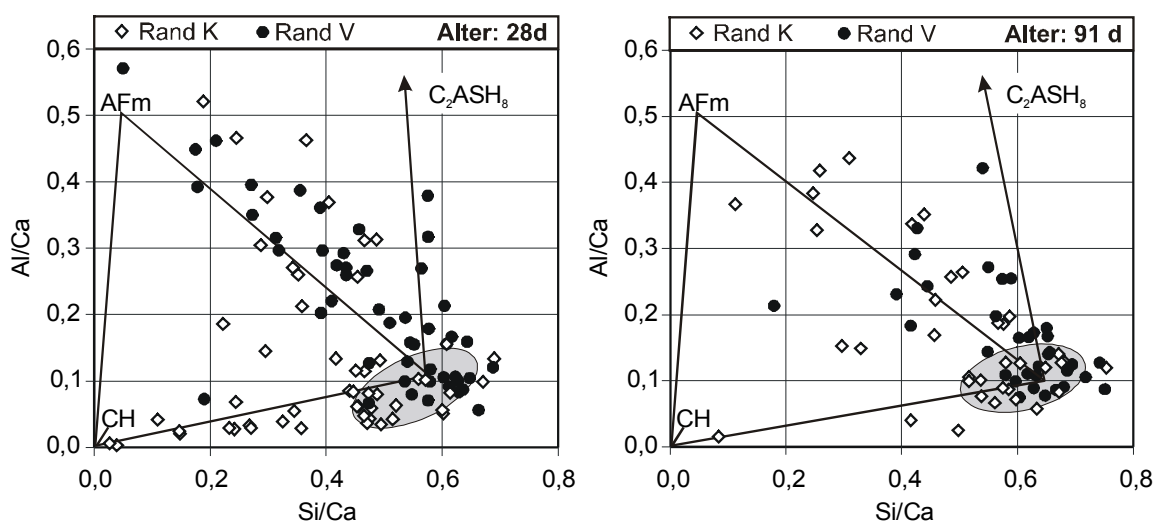


Bild 4.34: Al/Ca gegen Si/Ca-Verhältnis der Reaktionsprodukte des flugaschehaltigen Zementsteins K1-V1-40 nach 28 und 91 Tagen

Der Einsatz von Flugasche beeinflusst sowohl die Zusammensetzung der entlang der Flugaschekörner, als auch der in der Nähe oder im inneren Produkt des Klinkers gebildeten CSH-Phasen deutlich. Bereits nach einer Hydratationsdauer von 28 Tagen ist das Si/Ca-Verhältnis der CSH-Phasen im Vergleich zum Portlandzementstein zu höheren Werten verschoben. Dabei ist der Siliciumgehalt der CSH-Phasen um die Flugaschekörner höher als der am Rande der Klinkerkörner gebildeten Reaktionsprodukte. Während die CSH-Phasen entlang der Klinkerphasen ein durchschnittliches Si/Ca-Verhältnis von etwa 0,50 – also vergleichbar den CSH-Phasen des Portlandzementsteins – aufweisen, liegt es bei den in der Nähe der Flugaschekörner gebildeten bei etwa 0,60. Letztere sind zudem durch ein höheres Al/Ca-Verhältnis von rd. 0,10 gekennzeichnet.

Nach 91 Tagen ist die Zusammensetzung der CSH-Phasen entlang der Klinkerrelikte und der Flugaschekörner nicht mehr zu unterscheiden. Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass sich infolge der Flugaschereaktion die Stöchiometrie der CSH-Phasen im Zementstein insgesamt verändert. Im Vergleich zu den 28 Tage alten Zementsteinen hat der Siliciumgehalt in den CSH-Phasen zugenommen. Offensichtlich geben auch die bei der Reaktion des Klinkers gebildeten Phasen Calcium ab. Das durchschnittliche Si/Ca-Verhältnis liegt bei rd. 0,65 ( $\pm 0,07$ ) ( $\text{Ca/Si} = 1,57$ ). Auch das Al/Ca-Verhältnis der CSH-Phasen ist gestiegen und liegt bei rd. 0,10 ( $\pm 0,04$ ).

#### **4.3.2.2.4     Zementstein mit 10 M.-% Silicastaub**

Bild 4.35 zeigt das Al/Ca- über dem Si/Ca-Verhältnis des Zementsteins K1-D1-10 nach einer Hydratationsdauer von 28 und 91 Tagen. Das in den vorhergehenden Kapiteln beschriebene Dreieck  $\text{AFm-Ca(OH)}_2\text{-CSH}$  ist auch in diesen Diagrammen zu erkennen. Gegenüber den Untersuchungen an den hüttensand- und steinkohlenflugaschehaltigen Zementsteinen stammen diese Messpunkte jedoch ausschließlich aus dem inneren Produkt des Klinkers bzw. den umgebenden Phasen. Sämtliche Messpunkte, die aus dem Reaktionsprodukt des Silicastaubs stammen, weisen ein deutlich höheres Si/Ca-Verhältnis auf. Aufgrund der stark unterschiedlichen Zusammensetzung der Reaktionsprodukte wurde bei der Auswertung zwischen den Reaktionsprodukten des Silicastaubs und des Klinkers differenziert.



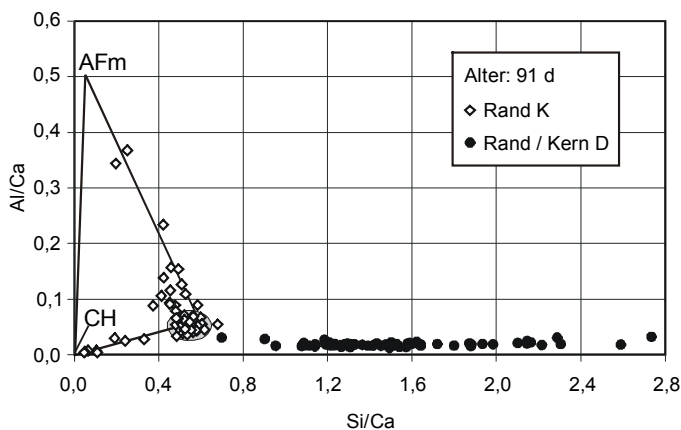
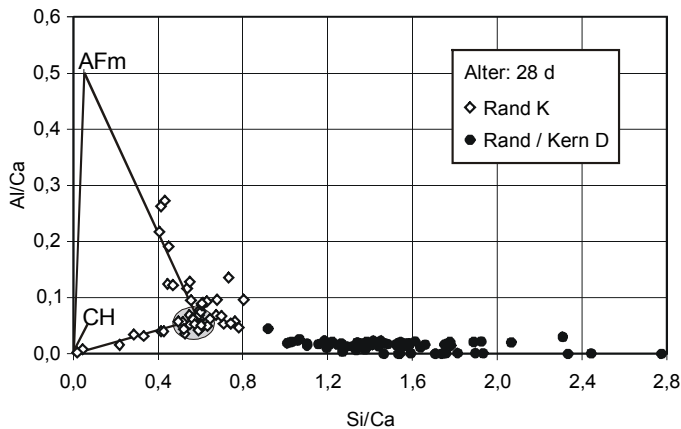


Bild 4.35: Al/Ca gegen Si/Ca-Verhältnis der Reaktionsprodukte des silicastaubhaltigen Zementsteins K1-D-10 nach einer Hydratationsdauer von 28 (oben) und 91 Tagen (unten)

Die Zusammensetzung der CSH-Phasen der Klinkerreaktion unterscheidet sich nur geringfügig von der des Portlandzementsteins. Das durchschnittliche Si/Ca-Verhältnis liegt bei etwa 0,54 - 0,58, das Al/Ca-Verhältnis bei rd. 0,06. Über die Hydrationsdauer ist keine wesentliche Veränderung in der Stöchiometrie dieser CSH-Phasen zu erkennen.

Die Reaktionsprodukte des Silicastaubs sind wesentlich siliciumreicher. Das maximale Si/Ca-Verhältnis liegt bei etwa 2,8. Mehr als 80 % der Analysenpunkte liegen jedoch bei einem Si/Ca-Verhältnis zwischen 1,1 und 1,9, entsprechend einem Ca/Si-Verhältnis zwischen 0,9 und 0,5. Für die Bildung stabiler CSH-Phasen ist ein Ca/Si-Verhältnis von mindestens 0,9 notwendig. D. h., bei den untersuchten Gelen kann es sich z. T. nicht um reine CSH-Phasen handeln. Vielmehr deuten die geringen Ca/Si-Verhältnisse auf die Koexistenz von CSH-Phasen und Silicagelen hin. Ob die hier beobachteten Gele auch in Zementsteinen vorliegen, in denen der Silicastaub homogen verteilt ist, ist nicht geklärt. Prinzipiell bestehen bei einer homogenen Verteilung bessere Möglichkeiten für den Zutritt von Calcium und somit der Bildung von stabilen CSH-Phasen.

### 4.3.3 Bindungskapazität der CSH-Phasen

#### 4.3.3.1 Alkaligehalt der CSH-Phasen - Mikrobereichsanalyse

Die vorhergehenden Untersuchungen haben gezeigt, dass die Stöchiometrie der CSH-Phasen durch den Einsatz des Hüttensands geringfügig, durch den von Puzzolanen erheblich verändert wird. In der Literatur gibt es eine Reihe von Hinweisen darauf, dass die kalkärmeren CSH-Phasen der puzzolanischen Reaktion in der Lage sind, mehr Alkalien aufzunehmen als die kalkreichen der Klinkerreaktion. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit zunächst versucht, den  $\text{Na}_2\text{O}$ - und  $\text{K}_2\text{O}$ -Gehalt der CSH-Phasen mittels Mikrobereichsanalyse zu erfassen (Anhang: Tafel A 32). Das Verfahren ist jedoch nicht geeignet, den tatsächlichen Alkaligehalt der CSH-Phasen zu bestimmen, wie das folgende Beispiel erläutern soll.

Bild 4.36 zeigt Rückstreuелектроненbilder (BSE-Bilder) des Zementsteins K1-S1-40 nach einer Hydratationsdauer von 28 Tagen. Die Hüttensandkörner sind in der Matrix als hellgraue Bereiche zu erkennen, die von dunklen Säumen umgeben sind. Letztere kennzeichnen die reagierten Bereiche der Hüttensandpartikel. Probe A wurde direkt nach dem Ausschalen bei 60 °C getrocknet und eingebettet. Probe B wurde vor dem Einbetten 5 Tage in destilliertem Wasser eluiert.

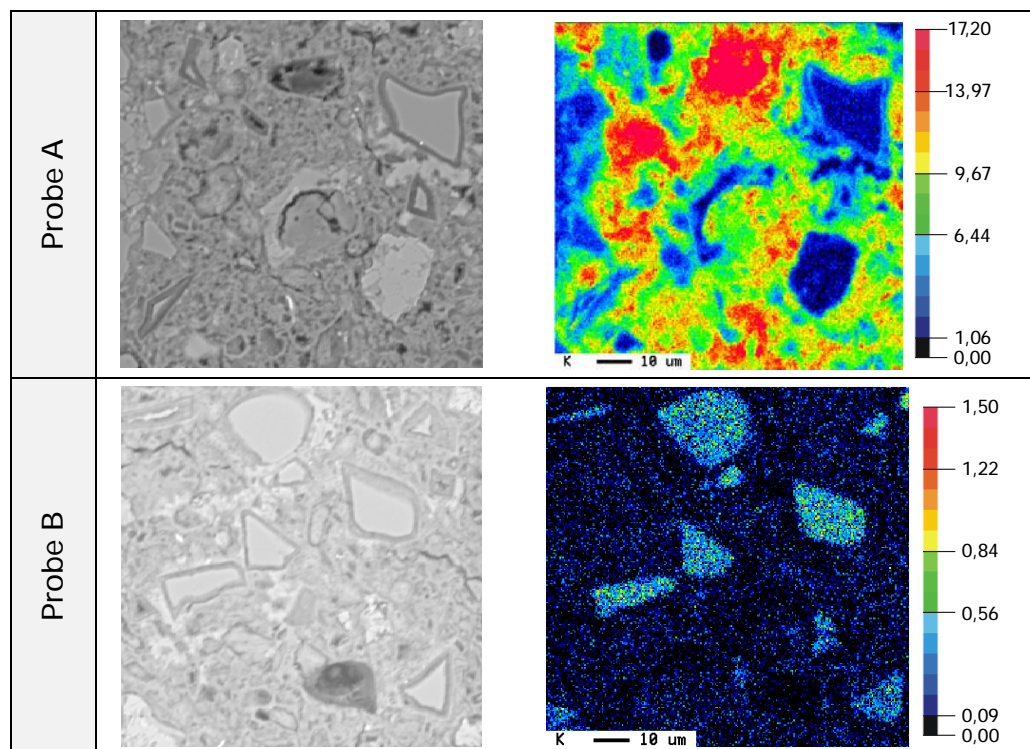


Bild 4.36: Einfluss der Probenvorbehandlung auf die Kaliumverteilung im Zementstein; Probe A: Trocknung bei 60 °C, Probe B: 5-tägige Elution in dest.  $\text{H}_2\text{O}$ ; Zement K1-S1-40, Hy = 28 d

Neben den BSE-Bildern ist die Kaliumverteilung in demselben Bildausschnitt dargestellt. In Probe A liegt der durchschnittliche Kaliumgehalt zwischen 8 - 12 M.-% (grün bis orange-gelb). In Bereichen, die in den BSE-Bildern als Poren identifiziert werden können, erreicht er im Extremfall bis zu 17 M.-% (rot). Der hohe Kaliumgehalt in den Poren ist darauf zurückzuführen, dass bei der Präparation die in der Porenlösung enthaltenen Alkalien ausgefallen sind. Eine Unterscheidung zwischen in oder an den CSH-Phasen sorbierten und ausgefallenen Alkalien ist somit analytisch nicht möglich.

In Probe B ist der durchschnittliche Alkaligehalt durch den Austausch der Porenlösung sehr viel geringer. Die Alkalien sind homogen in der Matrix verteilt. Maximal liegt der Kaliumgehalt bei rd. 0,6 M.-% (grün bis blau). Die in Kap. 2.3.1 vorgestellten Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass durch die Elution ein Teil der in den Reaktionsprodukten aufgenommenen Alkalien wieder freigesetzt werden kann. Eine gesicherte Aussage über den Alkaligehalt der Reaktionsprodukte ist demnach auch mit dieser Vorgehensweise bei der Präparation nicht möglich.

Vor diesem Hintergrund sollten die in den Literaturstellen in Kap. 2.3 angegebenen Werte beurteilt werden. Da in keiner Literaturstelle darauf hingewiesen wurde, dass vor der Analyse ein Austausch der Porenlösung vorgenommen wurde, ist davon auszugehen, dass die angegebenen Werte i. d. R. zu hoch sind.

#### ***4.3.3.2 Alkaliaufnahme durch synthetisch hergestellte CSH-Phasen***

Die vorhergehenden Untersuchungen haben gezeigt, dass es aus präparativen Gründen nicht möglich ist, die Alkaliaufnahme durch die CSH-Phasen am Zementstein zu bestimmen. Zudem liegen im Zementstein immer eine Reihe von Reaktionsprodukten nebeneinander vor. Die Bindungskapazität der CSH-Phasen und ihre spezifische Wirkung auf den Alkalihaushalt kann somit im Zementstein nicht abgeschätzt werden.

Um dennoch den Einfluss der Wechselwirkung der CSH-Phasen mit der Porenlösung zu erfassen, wurde die Bindungskapazität an synthetisch hergestellten CSH-Phasen untersucht. Derartige Versuche wurden bereits von Hong et al. bis zu einer Lösungskonzentration von 300 mmol/l beschrieben [Hon 02, Hon 99]. Die im nachfolgenden vorgestellten Untersuchungen wurden in enger Anlehnung an den Aufbau von Hong et al. durchgeführt. Dabei wurde der Konzentrationsbereich der Kali- und Natronlau-

gen um den für das Zementssystem relevanten Bereich von 500 bis 1000 mmol/l ergänzt.

Die Synthese und Probenvorbehandlung ist in Kapitel 3.3.3.1 beschrieben. Es wurden CSH-Phasen mit einem Ca/Si-Verhältnis von 0,85, 1,2, 1,5 und 1,8 synthetisiert. Die Syntheseprodukte wurden röntgendiffraktometrisch untersucht. Während in der Probe mit einem Ca/Si-Verhältnis von 1,8 noch geringe Anteile von  $\text{Ca(OH)}_2$  nachzuweisen waren, bestanden die anderen aus reinem CSH (Bild B 36 im Anhang).

Jeweils 1 g der getrockneten CSH-Phasen wurde sieben Tage in 15 ml unterschiedlich stark konzentrierter Kali- bzw. Natronlauge eingelagert. Nach der Lagerung wurde die überstehende Lösung abfiltriert und auf ihre Kalium- bzw. Natriumkonzentration analysiert. Aus der Differenz zu der Alkaliionenkonzentration der Ausgangslösung wurde die Alkaliaufnahme bezogen auf den Feststoff berechnet. Die in Bild 4.37 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die Alkaliaufnahme in den Reaktionsprodukten mit zunehmenden Alkaliangebot aus der Lösung steigt. Dieser Verlauf bestätigt die Beobachtungen, die in der Porenlösung der Zementsteine mit erhöhtem Alkaliangebot gemacht wurden (vgl. Kap. 4.2.8). Demnach stellt sich für jede Konzentration ein definiertes Verhältnis zwischen den an den CSH-Phasen sorbierten und den in der Porenlösung gelösten Alkalien ein. Bei gleichem Angebot aus der Lösung konnte kein Unterschied in Bezug auf die Aufnahme von Kalium oder Natrium festgestellt werden.

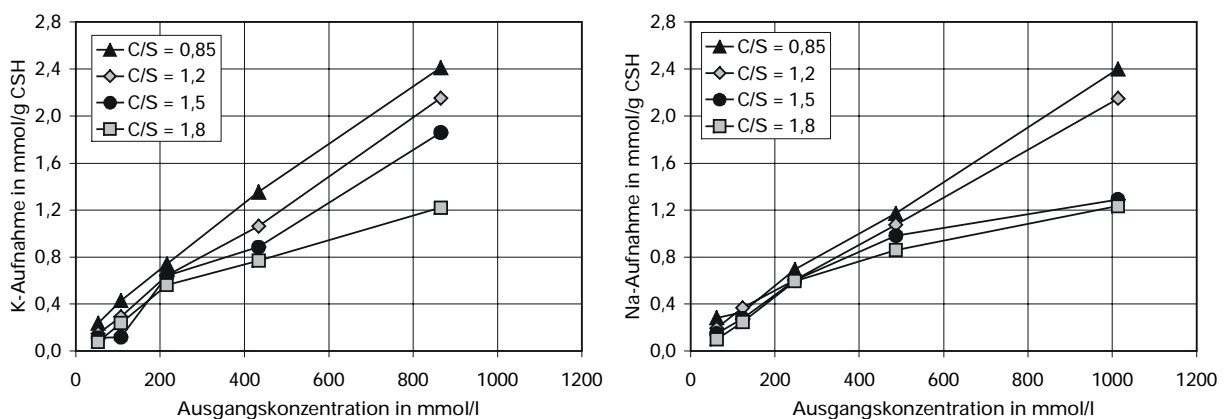


Bild 4.37: Kalium- (links) bzw. Natriumaufnahme (rechts) durch stöchiometrisch unterschiedliche CSH-Phasen in Abhängigkeit von dem Alkaliangebot aus der Lösung

Im Gegensatz zu den Untersuchungen von Hong et al. [Hon 99] konnten in den vorliegenden Untersuchungen bei einem vergleichsweise geringen Alkaliangebot aus der Lösung von bis zu 250 mmol/l kaum Unterschiede in der Alkaliaufnahme in Ab-

hängigkeit von dem Ca/Si-Verhältnis festgestellt werden. Bei höheren Alkaliionenkonzentrationen, wie sie auch in der Porenlösung des Zementsteins in der Regel vorliegen, steigt die Alkaliaufnahme deutlich mit abnehmendem Ca/Si-Verhältnis der Phasen. So ist die Aufnahme in den am stärksten konzentrierten Lösungen in den kalkärmsten Phasen ( $\text{Ca/Si} = 0,85$ ) ungefähr doppelt so hoch wie in den kalkreichsten. Übertragen auf die Verhältnisse im Zementstein bedeutet dies, dass in den puzzolanhaltigen Zementsteinen, deren CSH-Phasen durch ein geringeres durchschnittliches Ca/Si-Verhältnis als die des Portlandzementsteins gekennzeichnet sind (vgl. Kap. 4.3.2), mit einer höheren Alkalibindung zu rechnen ist.

#### **4.3.4 Elementverteilung im Zementstein**

Die in Kap. 4.3.2.2 dargestellten Ergebnisse verdeutlichen, dass zumindest in den puzzolanhaltigen Zementsteinen das mittlere Ca/Si-Verhältnis der CSH-Phasen im Vergleich zu Portlandzementsteinen zu geringen Werten verschoben wird und somit die Bindungskapazität der Phasen zunimmt. Es muss aber auch berücksichtigt werden, dass durch den Austausch des Klinkers gegen die anderen Hauptbestandteile insgesamt weniger CSH-Phasen gebildet werden. Zwar steigt einerseits die Bindungskapazität der Reaktionsprodukte, andererseits sinkt – bezogen auf die Menge des Feststoffs – die Menge der alkalibindenden Phasen. Es wurde daher geprüft, ob bei der Reaktion der Hüttensande bzw. der Puzzolane weitere alkalibindende Phasen gebildet werden.

Aufgrund der schwach kristallinen Ausbildung der Reaktionsprodukte im Zementstein, lassen sich die Reaktionsprodukte mittels Röntgenbeugung nicht charakterisieren. Um einen Hinweis auf die Reaktionsabläufe zu erhalten, wurden daher mit Mikrosondentechnik Flächenanalysen an Anschliffen des hydratisierten Zementsteins durchgeführt. Die daraus erhaltenen Elementverteilungsbilder geben Aufschluss über die räumliche Verteilung der Elemente und lassen somit Schlüsse über die sich bildenden Reaktionsprodukte der verschiedenen Hauptbestandteile und deren Verteilung innerhalb der Zementsteinmatrix zu. Zur besseren Übersicht sind die Bilder an das Ende des Kapitels gestellt.

##### **4.3.4.1 Hüttensandhaltiger Zementstein**

Bild 4.38 a zeigt das Rückstreuелеlektronenbild des Zementsteins K1-S2-40 nach einer Hydratationsdauer von 91 Tagen. Die Graustufung in dem Bild wird durch Unterschiede in der mittleren Ordnungszahl  $Z$  der verschiedenen Bereiche hervorgerufen.

Dabei korrespondiert die Helligkeit näherungsweise mit  $\sqrt{Z}$ . Die Matrix weist eine relativ einheitliche graue Färbung aus, so dass hierin auf eine homogene Elementverteilung geschlossen werden kann. Poren erscheinen im BSE-Bild dunkelgrau oder schwarz. Die Hüttensandpartikel heben sich als hellgraue Bereiche von der Matrix ab. Die Partikel sind jeweils von einem dunklen Saum umgeben, der die reagierten Bereiche des Hüttensandkorns kennzeichnet.

Bild 4.38 b – h zeigt die zu dem Bildausschnitt gehörenden Elementverteilungsbilder. In der Matrix sind Calcium, Silicium relativ homogen verteilt. Einzelne Anreicherungen von Aluminium und Sulfat lassen die Bereiche erkennen, in denen AFm- oder AFt-Phasen vorliegen. Der Alkaligehalt ist gering, eine lokale Anreicherung ist nicht zu erkennen. Die Bildung alkalihaltiger Reaktionsprodukte kann aus den Bildern nicht abgeleitet werden. In einigen Bereichen sind Schwefelanreicherungen zu erkennen, die auf die Ausbildung von Ettringit oder Monosulfat hindeuten.

In ihrer Zusammensetzung unterscheiden sich die reagierten Randbereiche der Hüttensandkörner deutlich von dem unreaktierten Kern. Im Vergleich zum Kern hat in den Randbereichen der Silicium- und Calciumgehalt um ca. 15 M.-% abgenommen. Der Aluminiumgehalt ist im Reaktionssaum um etwa 5 M.-% geringer als im unreaktierten Kern. Magnesium ist dagegen in den Säumen deutlich angereichert. Aus der Zusammensetzung der Reaktionssäume kann geschlossen werden, dass sich in den reagierten Bereichen hydrotalkitähnliche Phasen (MAH) gebildet haben. Daneben werden aber auch CSH-Phasen im inneren Produkt des Hüttensands gebildet. Ein Teil des im Hüttensand enthaltenen Calciums, Siliciums und Aluminiums wird gelöst. Die sich daraus bildenden Reaktionsprodukte werden auf der Oberfläche der Hüttensandkörner oder in der Matrix ausgefällt. Die Auflösung der Mikrosonde reicht jedoch nicht aus, um Unterschiede in der Zusammensetzung der CSH-Phasen in der Nähe und in weiterer Entfernung der Hüttensandkörner abzubilden.

Die bei Hüttensand S2 beobachteten Reaktionsmechanismen sind auch in den mit den Hüttensanden S1 und S3 hergestellten Zementsteinen zu erkennen (Bild B 11, Bild B 12 im Anhang). Wesentliche Unterschiede im Reaktionsverhalten der Hüttensande sind nur in der Dicke der Reaktionssäume zu erkennen. Die Dicke des Saums nimmt in der Reihenfolge  $S1 < S3 < S2$  zu, was auf eine unterschiedliche Reaktivität der Hüttensande schließen lässt.

#### 4.3.4.2 *Steinkohlenflugaschehaltiger Zementstein*

In Bild 4.39 a – f sind analog das Rückstreuелеktronenbild sowie die Elementverteilungsbilder des mit dem granulierten Flugascheglas hergestellten Zementsteins K1-V1-40 nach einer Hydrationsdauer von 91 Tagen dargestellt. Die Glaspartikel sind als hellgraue Bereiche zu erkennen. Bei den fast weiß erscheinenden Punkten innerhalb der Glaspartikel handelt es sich um elementares Eisen, das bei der Granulation des Glases gebildet wurde.

Im Gegensatz zu den Hüttensandkörnern sind entlang der Glaspartikel keine Reaktionssäume auszumachen. Die Matrix erscheint als sehr homogen zusammengesetzt, in einigen Bereichen sind  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Aggregate zu erkennen (Bild 4.39 b, rote Bereiche). Eine Reaktion des Flugascheglases lässt sich anhand der Elementverteilung nicht ableiten. Dass dennoch eine Reaktion des Glases stattgefunden haben muss, belegen die in Kap. 4.3.2.2.3 dargestellten Punktanalysen.

#### 4.3.4.3 *Silicastaubhaltiger Zementstein*

Bild 4.40 zeigt das BSE-Bild des Zementsteins K1-D1-10 nach einer Hydrationsdauer von 91 Tagen. In dem Ausschnitt sind zwei Silicastaubagglomerate mit einem Durchmesser von ca. 30  $\mu\text{m}$  zu erkennen. In dem BSE-Bild deutet sich eine leichte Zonierung der Graustufen an, wobei die Helligkeit der Agglomerate von außen nach innen abnimmt.

Eine Zonierung wird auch in den Elementspektren sichtbar (Bild 4.40, a - f). In dem äußeren, in dem BSE-Bild hell erscheinenden Saum ist Calcium und Silicium angereichert. Die zentralen Bereiche der Agglomerate weisen dagegen deutlich geringere Gehalte an Calcium und etwas geringere Gehalte an Silicium auf. Die Alkalien sind im Kern konzentriert, also in den Bereichen, in denen das Calcium noch nicht eingedrungen ist.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Alkalien vornehmlich an die calciumärmeren Phasen gebunden werden [Hon 02, Hon 99, Sta 89]. Daher erscheint es zunächst paradox, dass sie vor allem in den siliciumärmeren Bereichen des Agglomerats aufkonzentriert sind. Betrachtet man jedoch das Verhältnis von Calcium zu Silicium, zeigt sich, dass im Rand das Ca/Si-Verhältnis bei etwa 1,0, im Kern dagegen bei etwa 0,7 liegt. Da das Ca/Si-Verhältnis im Kern geringer als 0,9 ist, ist im Kern von einer Koexistenz von CSH-Phasen und Kieselgel auszugehen.

Die Reaktion der Alkalien mit dem Silicastaub lässt sich demnach wie folgt beschreiben: Die in der Porenlösung enthaltenen Alkalien reagieren mit der Kieselsäure des Silicastaubs unter Bildung eines Alkali-Kiesel-Gels. Am Rande reagiert das Gel mit dem bei der Reaktion des Klinkers abgespaltenen  $\text{Ca(OH)}_2$  zu CSH-Phasen mit niedrigem Ca/Si-Verhältnis. Bei diesem Vorgang kann ein Teil der Alkalien an den neu gebildeten CSH-Phasen sorbiert werden. Ein anderer Teil der Alkalien wird aber freigesetzt und diffundiert entweder in die Matrix oder weiter in das Innere des Agglomerats. Die CSH-Phasen der Randzone behindern die weitere Diffusion des Calciums in das Innere des Agglomerats. Im Kern bleiben daher alkalireiche Kieselgele neben kalkarmen CSH-Phasen erhalten. Langfristig ist jedoch von einer weiteren Freisetzung der im Kern sorbierten Alkalien auszugehen.



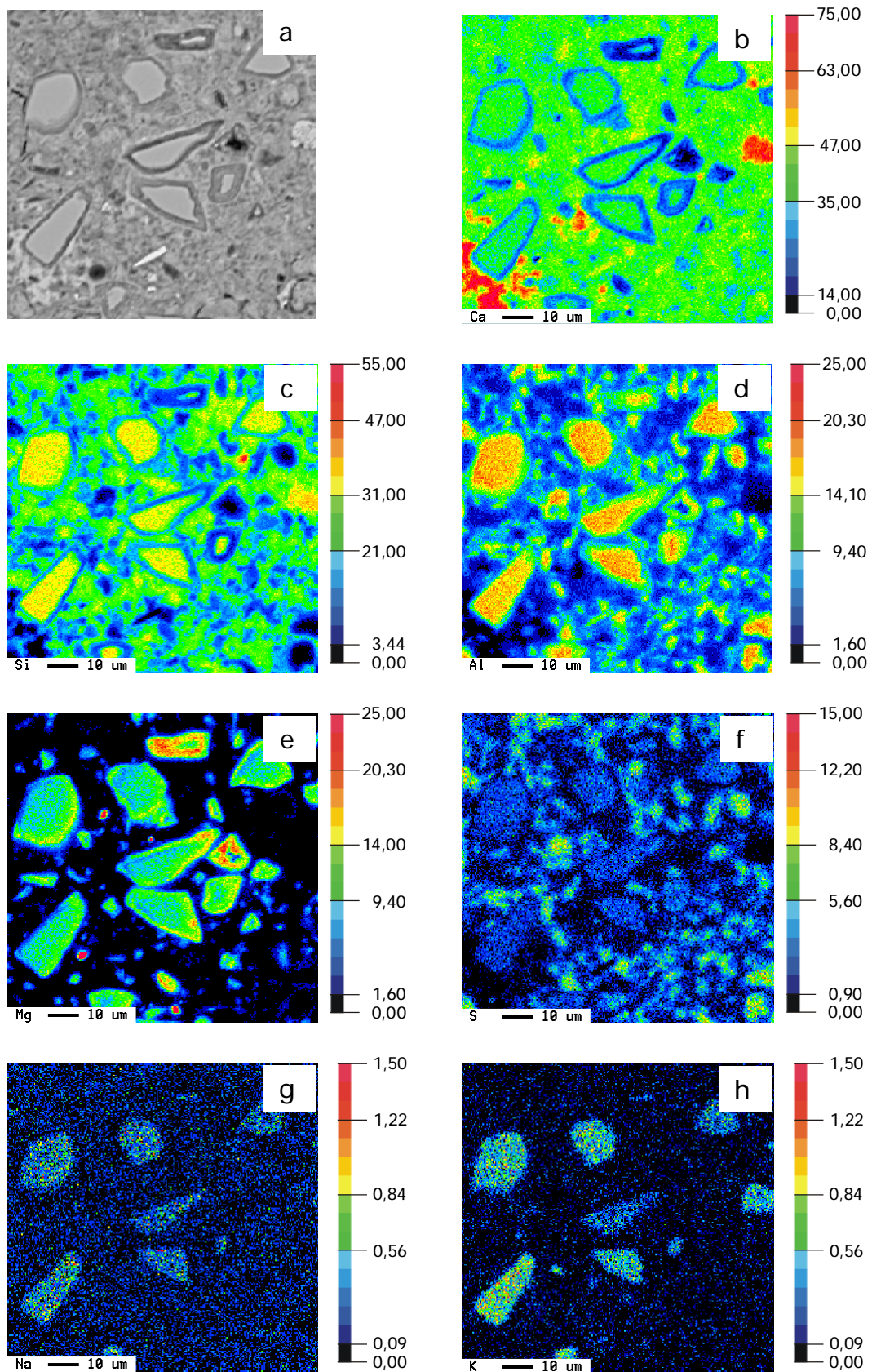


Bild 4.38: BSE- und Elementverteilungsbilder des hüttensandhaltigen Zementsteins K1-S2-40, Hydratationsdauer: 91 d, das jeweilige Element ist links unten am Bildrand angegeben

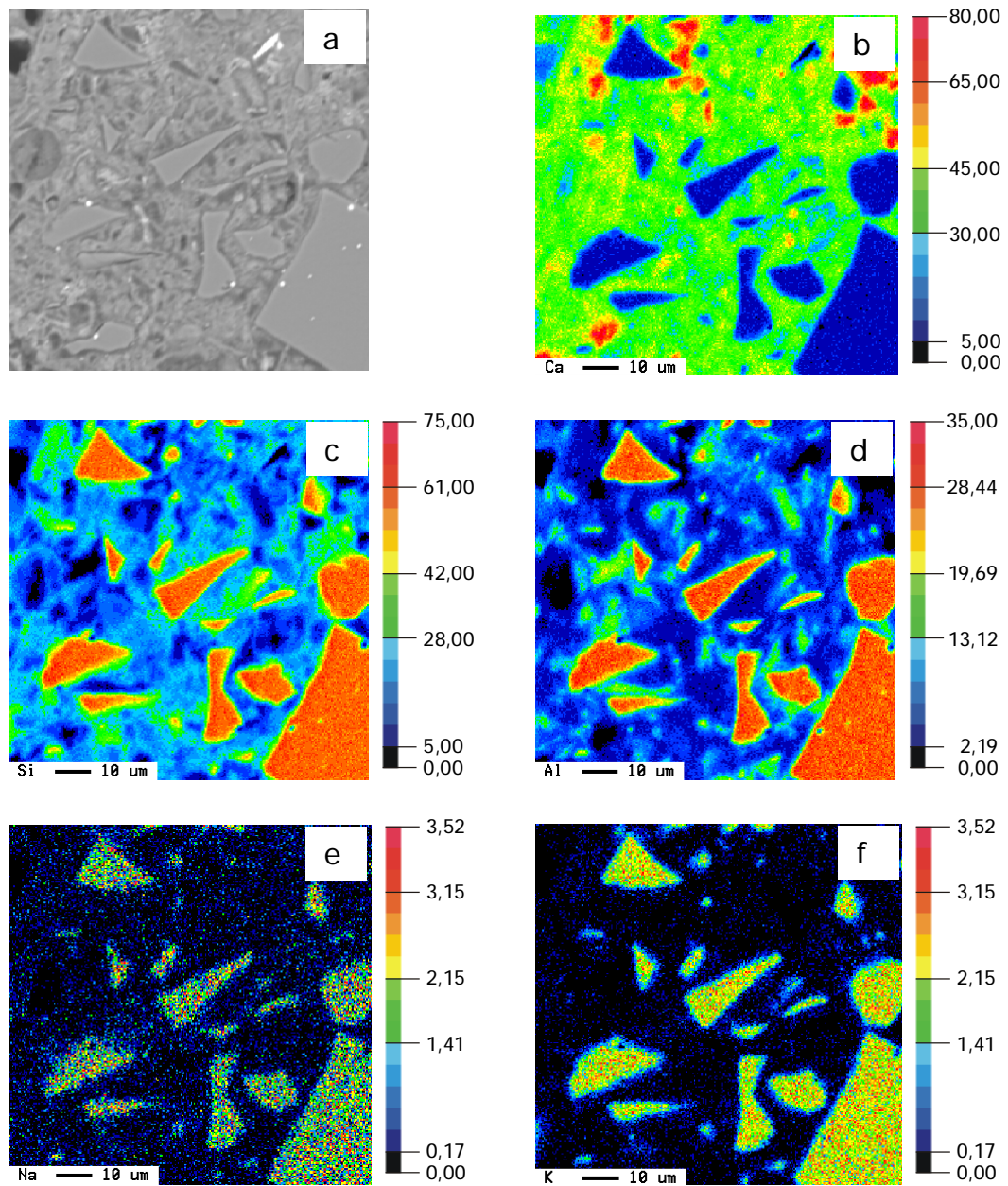


Bild 4.39: BSE- und Elementverteilungsbilder des Zementsteins K1-V1-40 mit granuliertem Flugascheglas, Hydratationsdauer: 91 d, das jeweilige Element ist links unten am Bildrand angegeben

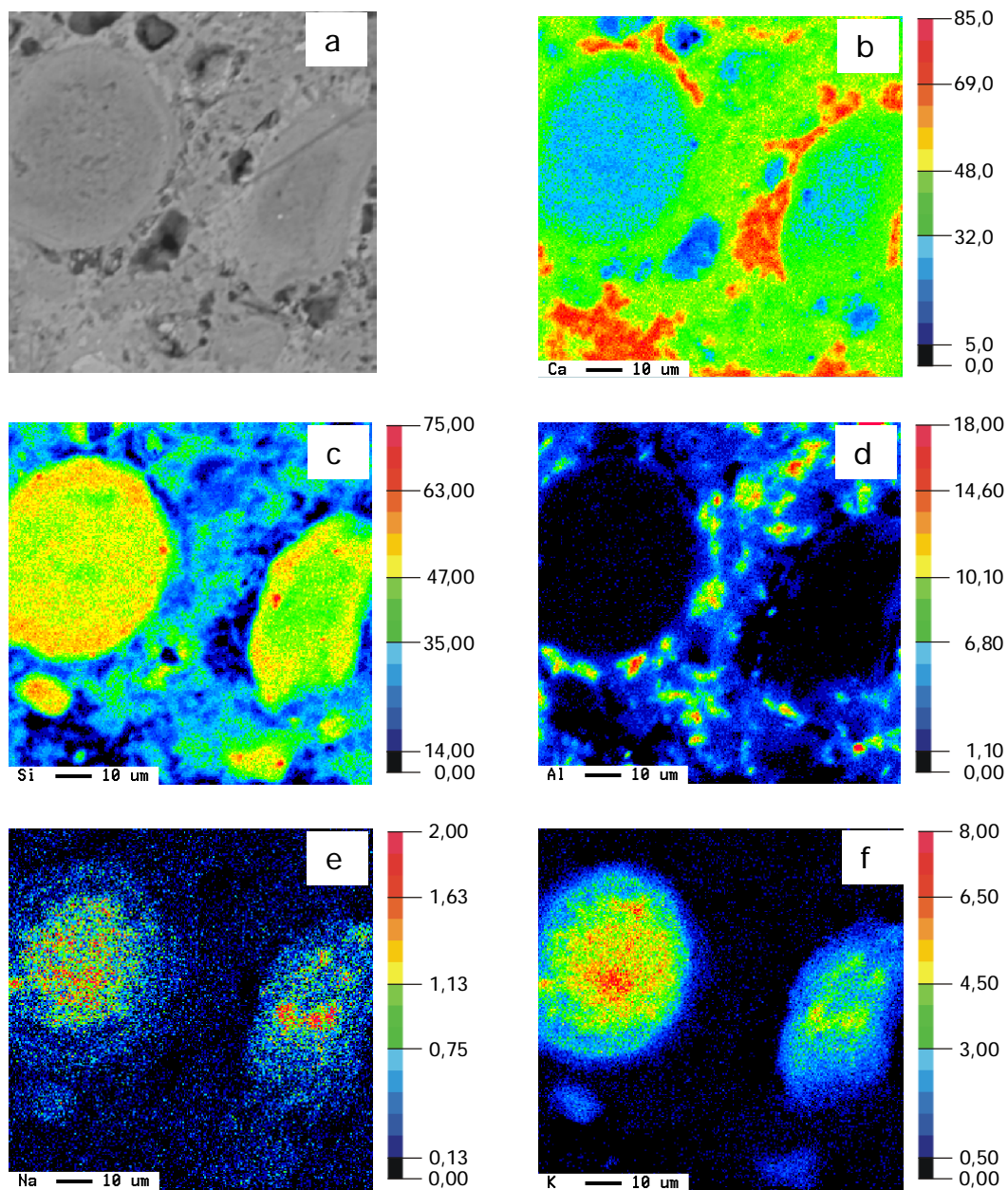


Bild 4.40: BSE- und Elementverteilungsbilder des silicastaubhaltigen Zementsteins K1-D-10, Hydratationsdauer: 91 d, das jeweilige Element ist links unten am Bildrand angegeben

#### 4.3.5 Phasenneubildung

In der Zementsteinmatrix ist der überwiegende Teil der Reaktionsprodukte der verschiedenen Zementbestandteile so fein verteilt, dass sich die gebildeten Verbindungen röntgenografisch nicht nachweisen lassen. Ferner können sich im Zementssystem aufgrund des vergleichsweise geringen Alkaligehalts auch nur geringe Mengen an alkalihaltigen Verbindungen bilden, die analytisch nicht zu erfassen sind. Wie die Mikrosondenanalysen gezeigt haben, ist ein Nachweis alkalihaltiger Verbindungen mit dieser Technik praktisch unmöglich, da aufgrund der aus der Porenlösung ausgefallenen Alkalien nicht zwischen den in den Reaktionsprodukten gebundenen und den anhaftenden Alkalien unterschieden werden kann.

Die im Folgenden dargestellten Untersuchungen hatten daher zum Ziel, nachzuweisen, ob und welche alkalihaltigen Verbindungen bei der Reaktion der latent-hydraulischen bzw. puzzolanischen Zementbestandteile gebildet werden. Die Hüttensande S1 bis S3, Steinkohlenflugasche V1, Silicastaub und Metakaolin wurden dazu drei Monate in 10 m Natron- bzw. Kalilauge mit und ohne Zusatz von  $\text{Ca(OH)}_2$  eingelagert (vgl. Kap. 3.3.2.2). Um die Stabilität der in reiner Alkalilauge gebildeten Reaktionsprodukte zu prüfen, wurde ein Teil der Proben nachträglich noch einmal 28 Tage mit Zusatz von  $\text{Ca(OH)}_2$  bzw. destilliertem Wasser hydratisiert. Nach der Lagerung wurden die Proben röntgenografisch und rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Aus Übersichtsgründen sind die rasterelektronenmikroskopischen Bilder an das Ende dieses Kapitels gestellt.

##### 4.3.5.1 Reaktionsprodukte des Hüttensandes

Die bei der Reaktion der verschiedenen Hüttensande gebildeten Reaktionsprodukte waren sowohl in ihrer morphologischen Ausbildung als auch in ihrer Zusammensetzung vergleichbar. In den folgenden Erläuterungen wird daher nur auf Hüttensand S3 eingegangen. Die rasterelektronenmikroskopischen Bilder (Bild B 13 bis Bild B 14) und die zugehörigen Röntgenbeugungsspektren (Bild B 15 bis Bild B 20) der Hüttensande S1 und S2 befinden sich im Anhang.

Bild 4.42 a und b zeigt Hüttensand S3 nach Lagerung in Alkalilauge. Die Hüttensandkörner sind mit Reaktionsprodukten, die deutlich blättchenförmig ausgebildet sind, dicht belegt. Sehr ähnliche Blättchenstrukturen wies auch der mit 30 M.-%  $\text{Ca(OH)}_2$  und Natron- bzw. Kalilauge angeregte Hüttensand auf (Bild 4.42 d und e). Im Vergleich dazu sind die Reaktionsprodukte des mit 30 M.-%  $\text{Ca(OH)}_2$  und destilliertem



Wasser angeregten Hüttensands wesentlich schlechter kristallisiert und deutlich kleiner ausgebildet (Bild 4.42, c). Zusätzlich wurde in diesen Proben Ettringit gebildet.

Röntgenografisch konnte in allen untersuchten Proben die Bildung von Hydrotalkit, CASH-Phasen aus der Mischkristallreihe der Hydrogranate ( $C_3(A,F)H_6 - C_3(A,F)S_3$ ) und CSH-Phasen nachgewiesen werden (Bild B 15 bis Bild B 20). Alkalihaltige Reaktionsprodukte wurden nicht detektiert. Bei allen untersuchten Hüttensanden bewirkt die Reaktion in Alkalilaugen jedoch eine bessere Kristallinität der gebildeten CSH-Phasen. Dies geht aus der geringeren Halbwertsbreite der Peaks und der Morphologieänderung der CSH-Phasen hervor. Ferner ist im Vergleich zu der ausschließlich in  $Ca(OH)_2$  eingelagerten Probe eine Verschiebung des 001-Peaks bei 7 bis 8 °2 $\theta$  festzustellen. Die Verschiebung der Peaklage sowie die veränderte Morphologie der in Alkalilauge gelagerten Hüttensande deutet auf eine Sorption von Alkalien in der Zwischenschicht der CSH-Phasen hin. Demnach wird der wirksame Alkaligehalt in den hüttensandhaltigen Zementsteinen vorwiegend durch das Verhältnis zwischen den an den CSH-Phasen sorbierten und den in der Porenlösung gelösten Alkalien bestimmt. Bei einer Abnahme der Alkaliionenkonzentration in der Porenlösung können diese Alkalien allerdings wieder in Lösung gehen.

#### 4.3.5.1.1 *Bindungskapazität von Hydrotalkit*

Im inneren Produkt des Hüttensands liegen neben CSH-Phasen aber auch hydrotalkitähnliche Verbindungen vor (vgl. Kap. 4.3.4.1). Strukturell zählen Hydrotalkite mit der allgemeinen Formel  $Mg_xAl(OH)_z [0,5 CO_3 \cdot nH_2O]$  zu den Schichtmineralen (Layered Double Hydroxides). Wesentliche strukturelle Einheiten sind  $Me(OH)_6$ -Oktaeder ( $Me =$  Metall), die untereinander über die Kanten verknüpft sind. Jedes  $Me^+$ -Kation teilt sich zwei OH-Gruppen mit jedem Nachbarn. Ein Teil der  $Me^{2+}$ -Ionen in den Oktaedern kann durch  $Me^{3+}$ -Ionen ersetzt werden, dadurch wird zwischen den Oktaederschichten ein Ladungsausgleich in Form eines zusätzlichen Anions benötigt. Dies geschieht durch die Einlagerung von  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ -Ionen und Wassermolekülen [Ren 97]. D. h., ideal kristallisierte Hydrotalkite sind weder strukturell in der Lage, noch aus Gründen der Ladungsneutralität bestrebt, Alkalien aufzunehmen. Im Zementsystem ist es aber möglich, dass bei dem sehr schnellen Wachstum der Phasen Stapelfehler oder andere Fehlstellen in den Kristalliten auftreten, an denen die Alkalien angelagert werden können [Gla 92]. Aus diesen Gründen kann auch das Mg/Al-Verhältnis variieren. Man spricht daher von hydrotalkitähnlichen Phasen (MAH-Phasen).

Um zu prüfen, ob diese Phasen Alkalien sorbieren können, wurde die Alkaliaufnahme synthetisch hergestellter MAH-Phasen untersucht. Die Synthese der Phasen ist in Kap. 3.3.3.2 beschrieben. Der Röntgenbeugungsanalyse ist zu entnehmen, dass es sich um ein Phasengemisch aus Hydrotalkit, Meixnerit und einem weiteren Magnesiumaluminathydrat mit einem M/A-Verhältnis von 0,5 handelt (Bild B 37). Da auch bei der Reaktion der Hüttensande im Zementstein aus den o. a. Gründen nicht davon ausgegangen werden kann, dass sich ideal kristallisierter Hydrotalkit bildet, wurde diese Phasenzusammensetzung als repräsentativ betrachtet.

Entsprechend den CSH-Phasen (vgl. Kap. 4.3.3.2), wurden 1,0 g der getrockneten Probe in alkalihaltigen Lösungen eingelagert und nach 7 Tagen die Restkonzentration in der Lösung bestimmt (vgl. Tafel A 25 im Anhang). Bild 4.41 zeigt die berechnete Alkaliaufnahme bezogen auf den Feststoff. Wie bei den CSH-Phasen zeigt sich auch bei den hydrotalkitähnlichen Verbindungen, dass die Alkaliaufnahme mit zunehmendem Angebot aus der Lösung steigt. Bezogen auf die Menge der Produkte werden jedoch weniger Alkalien aufgenommen als durch die gleiche Menge an CSH-Phasen. In Bezug auf die Bindung von Natrium oder Kalium konnten keine Unterschiede festgestellt werden. Nachrangig können demnach auch die bei der Reaktion des Hüttensands gebildeten hydrotalkitähnlichen Phasen als potentielle Alkalifänger betrachtet werden. Ihr Anteil an den Reaktionsprodukten ist jedoch so gering, dass ihre Bindungskapazität im Vergleich zu den CSH-Phasen vernachlässigbar ist.

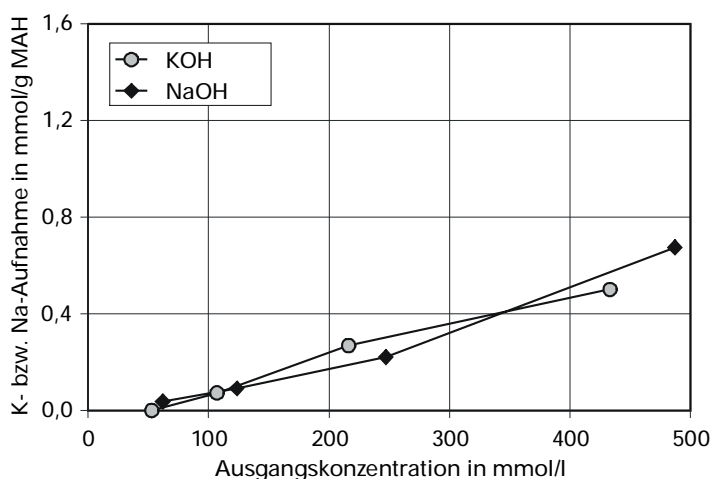


Bild 4.41: Alkaliaufnahme durch hydrotalkitähnliche Phasen in Abhängigkeit von dem Alkaliangebot aus der Lösung

#### 4.3.5.2 Reaktionsprodukte der Steinkohlenflugasche

Bild 4.43 a und b zeigt Flugasche V1 nach 91-tägiger Lagerung in Alkalilaugen. Je nach Lagerungsflüssigkeit unterscheiden sich die Reaktionsprodukte deutlich in ihrer morphologischen Ausbildung. In Natronlauge (Bild 4.43, a) wurden mehr oder weniger gut kristallisierte blättchenförmige Reaktionsprodukte gebildet. Im Elementspekt-

rum ist zu erkennen, dass es sich dabei um Natriumaluminiumsilicatverbindungen handelt. In Kalilauge wurden dagegen neben stark verfilzten Blättchen auch tetragonal-prismatische kaliumhaltige Reaktionsprodukte festgestellt (Bild 4.43, b). Nach der mittels EDX ermittelten Zusammensetzung handelt es sich in beiden Fällen um Kaliumalumosilicatverbindungen. Röntgenografisch konnten die in den Alkalilaugen gebildeten Produkte als Zeolithverbindungen identifiziert werden (Bild B 21 und Bild B 22 im Anhang).

Bei Zusatz von 30 M.-%  $\text{Ca(OH)}_2$  bildeten sich ausschließlich relativ schlecht kristallisierte blättchenförmige Reaktionsprodukte (Bild 4.43, c bis e). Die Kombination von destilliertem Wasser und  $\text{Ca(OH)}_2$  führte zu einer verminderten Reaktion der Flugasche (Bild 4.43, c). Eine Reihe von Flugaschekugeln zeigen keine Anzeichen von einer Reaktion, andere sind mit extrem feinkörnig ausgebildeten Reaktionsprodukten bedeckt. Hier zeigt sich die Bedeutung des pH-Werts für die Reaktion der Flugasche: offensichtlich reicht der pH-Wert von 12,5 einer gesättigten  $\text{Ca(OH)}_2$ -Lösung nicht aus, um das gesamte Flugascheglas zu lösen. Bei den unter Zusatz von Alkalilauge gelagerten Proben sind die Reaktionsprodukte wesentlich größer ausgebildet und bedecken den überwiegenden Teil der Flugaschekugeln (Bild 4.43, d und e). Die Reaktionsprodukte weisen eine ausgeprägte blättchenförmige Morphologie auf. Wie aus dem EDX-Spektrum hervorgeht, enthalten sie Calcium, Aluminium, Silicium sowie das jeweils angebotene Alkaliion. Bei der in Natronlauge eingelagerten Flugasche sind daneben größere, calciumreichere Blättchen zu erkennen. Die Röntgenbeugungsanalyse zeigt, dass in allen Gemischen CSH-Phasen enthalten sind. In den mit Natronlauge bzw. destilliertem Wasser angeregten Proben konnten daneben als Reaktionsprodukte CASH-Phasen aus der Gruppe der AFm-Phasen nachgewiesen werden. Als CASH-Phase bildete sich in der mit KOH angeregten Probe ein Vertreter aus der Hydrogranatreihe (Katoit  $\text{Ca}_3\text{Al}_2[(\text{OH})_8/\text{SiO}_4]$ ). In der mit NaOH angeregten Probe konnte darüber hinaus eine zeolithische Natriumverbindung nachgewiesen werden (Anhang: Bild B 24).

Um die Stabilität der in reinen Alkalilaugen gebildeten Reaktionsprodukte zu erfassen, wurden diese Proben ein zweites Mal 28 Tage unter Zusatz von 30 M.-%  $\text{Ca(OH)}_2$  hydratisiert. Die Reaktionsprodukte sind in Bild 4.44 dargestellt. Morphologisch sind in den Bildern zwei Reaktionsprodukte zu unterscheiden. Bei den großen Blättchen mit hexagonaler Symmetrie handelt es sich um Calciumaluminathydrate. Daneben sind kleinere, schlecht kristallisierte Phasen entstanden, die nach dem EDX-Spektrum Calcium, Aluminium und Silicium enthalten. Alkalien konnten in den Reak-

tionsprodukten mittels EDX nicht detektiert werden. Röntgenografisch waren jedoch in den Proben neben CSH- und CAH-Phasen (AFm) alkalihaltige Zeolithe in geringen Mengen nachzuweisen (Anhang: Bild B 26 und Bild B 27). D. h., es hat eine Umsetzung der alkalihaltigen Zeolithe zu CSH- und CAH-Phasen stattgefunden. Die angebotene Menge an  $\text{Ca(OH)}_2$  reichte jedoch nicht aus, um die Zeolithe vollständig zu zersetzen.

#### **4.3.5.3 Reaktionsprodukte des Silicastaubs**

Die Reaktion des Silicastaubs in reinen Alkalilaugen führt zur Bildung gelartiger Wassergläser. Kristalline Verbindungen konnten in den Proben nicht nachgewiesen werden. Bei Zusatz von 50 M.-%  $\text{Ca(OH)}_2$  und Reaktion in destilliertem Wasser bilden sich CSH-Phasen, die eine deutlich blättchenförmige Morphologie aufweisen (Bild 4.45). Bei den mit  $\text{Ca(OH)}_2$  und Alkalilaugen angeregten Silicastaubproben entstanden alkalihaltige CSH-Phasen. Diese sind ebenfalls blättchenförmig ausgebildet, unterscheiden sich in ihrer Morphologie jedoch von den alkalifreien (Bild 4.45, b und c). Im Vergleich zu den alkalifreien CSH-Phasen erscheinen die Blättchen gerader und besser kristallisiert, wobei die Reaktionsprodukte des in KOH angeregten Silicastaubs eine fast idiomorphe Ausbildung aufweisen.

Die bessere Kristallinität der mit dem Zusatz von Alkalilaugen gebildeten Reaktionsprodukte wird auch durch die Röntgenbeugungsanalyse bestätigt (Bild B 28 im Anhang). Im Vergleich zu der ausschließlich mit  $\text{Ca(OH)}_2$  und destilliertem Wasser angeregten Probe, sind die Peaks der zusätzlich mit Alkalilauge angeregten Proben schärfer ausgebildet. Die Röntgenbeugungsdiagramme in Bild B 28 zeigen, dass die Peaklage des 00l-Reflexes bei ca.  $7^\circ$  ( $2\theta$ ) in den mit Alkalilauge angeregten Proben im Vergleich zu der mit reinem  $\text{Ca(OH)}_2$  angeregten Probe leicht verschoben ist. Aus der Veränderung der morphologischen Ausbildung der Reaktionsprodukte und der Peaklagenverschiebung kann geschlossen werden, dass die Alkalien in der Zwischenschicht der CSH-Phasen aufgenommen werden. Die Alkaliaufnahme drückt sich in einer Veränderung der Kristallinität und einer Erhöhung der d-Werte aus.

#### **4.3.5.4 Reaktionsprodukte des Metakaolins**

Bild 4.46 a zeigt Metakaolin nach 91-tägiger Lagerung in Natronlauge. Die Partikel sind mit würfel- bzw. noppenförmigen Reaktionsprodukten mit ähnlicher Zusammensetzung belegt. Wie aus dem EDX-Spektrum hervorgeht, handelt es sich um natriumhaltige Aluminiumsilicate. In Kalilauge (Bild 4.46, b) wurden ausschließlich



blättchenförmige kaliumhaltige Reaktionsprodukte gebildet. Die Röntgenbeugungsanalyse ergab, dass es sich bei den gebildeten Reaktionsprodukten um natrium- bzw. kaliumhaltige Zeolithe handelt (Bild B 29 und Bild B 30 im Anhang).

Wie die REM-Bilder des mit Zusatz von 30 M.-%  $\text{Ca(OH)}_2$  angeregten Metakaolins zeigen (Bild 4.46, c bis e), wurden in diesen Systemen ausschließlich blättchenförmige Calciumaluminiumsilicate gebildet, die sich in ihrer morphologischen Ausbildung deutlich unterscheiden. Bei Anregung in destilliertem Wasser bildeten sich große dünnblättrige, fast idiomorphe Kristalle, die mittels Röntgenbeugungsanalyse als Strätlingit identifiziert wurden (Bild B 31). Im Vergleich dazu sind die mit Alkalilaugen gebildeten Reaktionsprodukte kleiner und schlechter kristallisiert. Sie enthalten neben den Elementen Silicium, Aluminium und Calcium immer auch das jeweils angebotene Alkaliion. Röntgenografisch waren nur in der mit Natronlauge angeregten Probe zeolithische Alkaliverbindungen nachzuweisen (Bild B 32 im Anhang).

Auch die in Alkalilauge gelagerten Metakaolinproben wurden nachträglich noch einmal mit Zusatz von 30 M.-%  $\text{Ca(OH)}_2$  hydratisiert. Sowohl der mittels Röntgenbeugungsanalyse ermittelte Phasenbestand (Anhang: Bild B 34 und Bild B 35) als auch die Morphologie der gebildeten Reaktionsprodukte entsprechen denen, die bei der nachträglichen Reaktion der Flugasche gebildet wurden. Es muss also auch hier ein Austausch der Alkalien gegen Calcium stattgefunden haben. Es kann davon ausgegangen werden, dass hier ein vergleichbarer Reaktionsmechanismus zugrunde liegt.

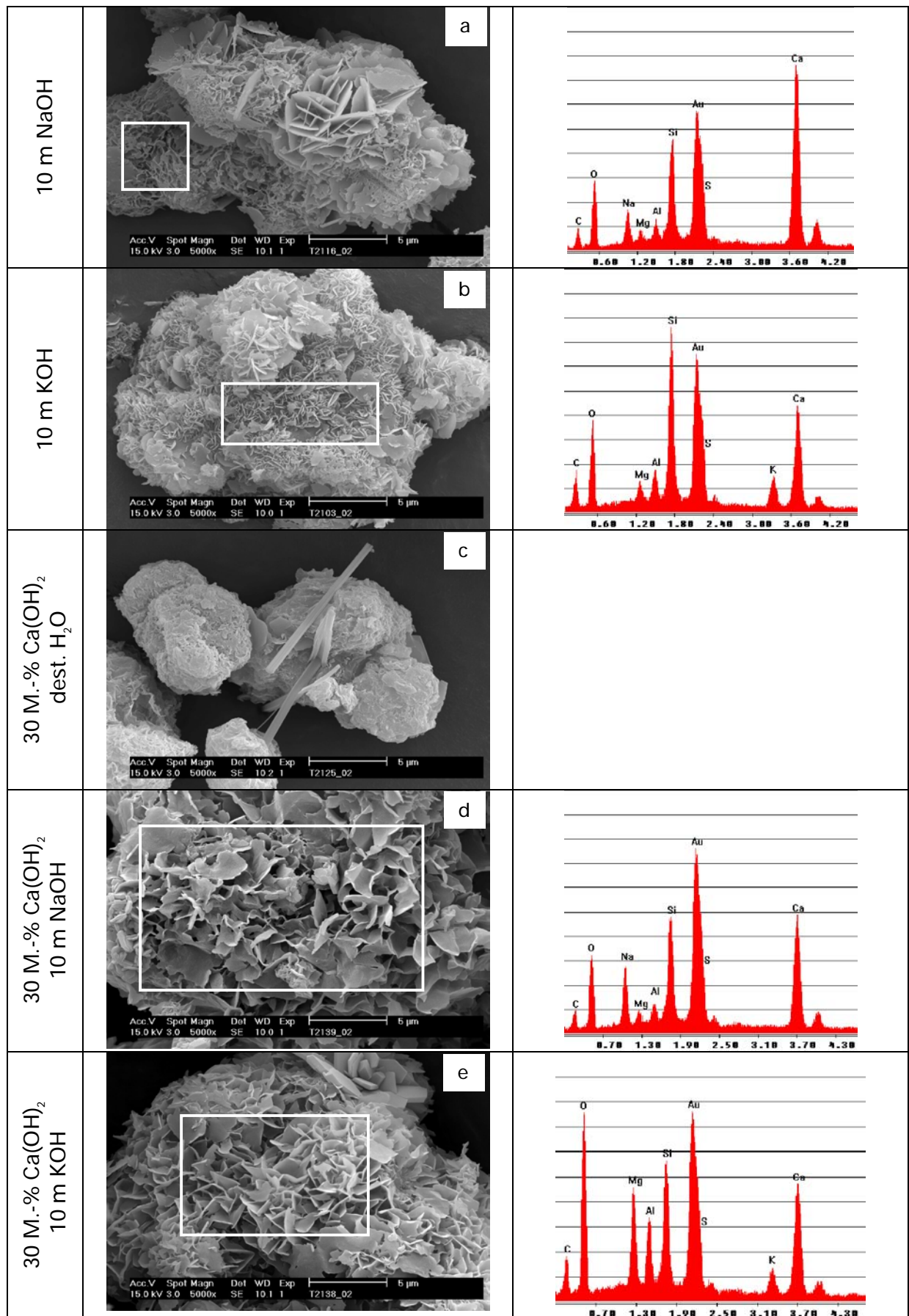


Bild 4.42: Reaktionsprodukte des Hüttensands S3 nach Lagerung in verschiedenen Lösungen, Hy = 91 d, Rechtecke: Bereiche der EDX-Analyse

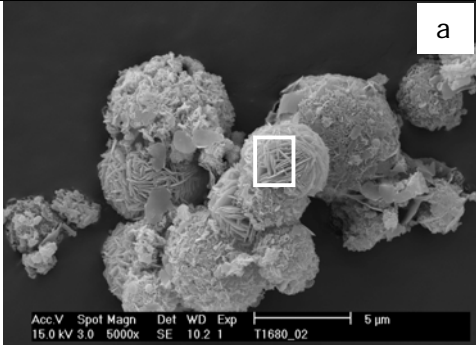
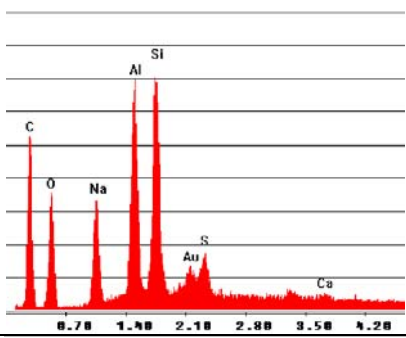
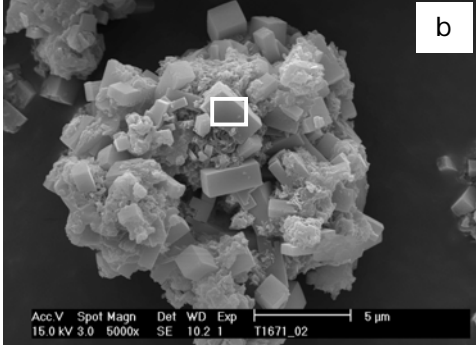
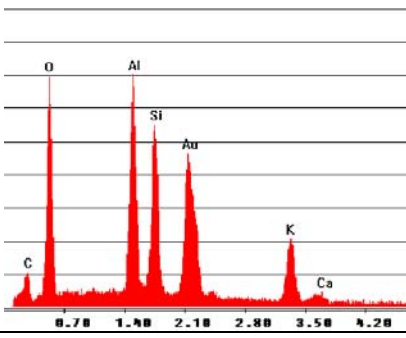

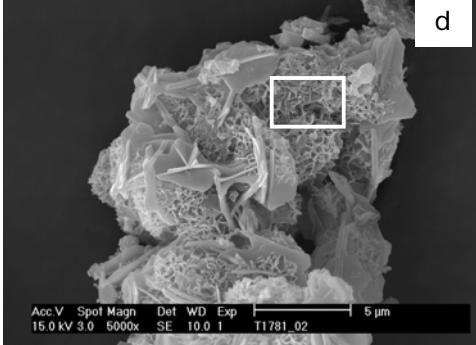
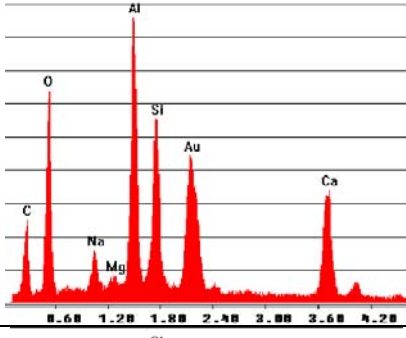
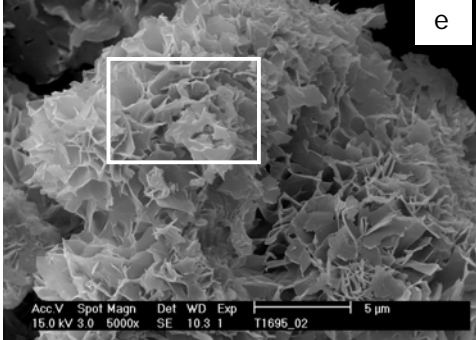
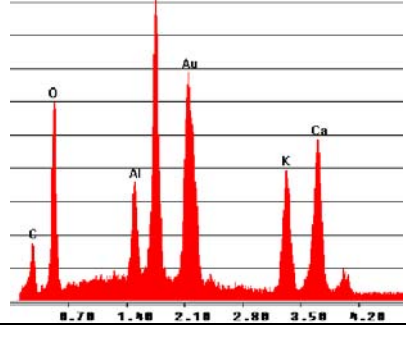
10 m NaOH		
10 m KOH		
30 M.-% $\text{Ca(OH)}_2$ dest. $\text{H}_2\text{O}$		
30 M.-% $\text{Ca(OH)}_2$ 10 m NaOH		
30 M.-% $\text{Ca(OH)}_2$ 10 m KOH		

Bild 4.43: Reaktionsprodukte der Flugasche V1 nach Lagerung in verschiedenen Lösungen, Hy = 91 d, Rechtecke: Bereiche der EDX-Analyse

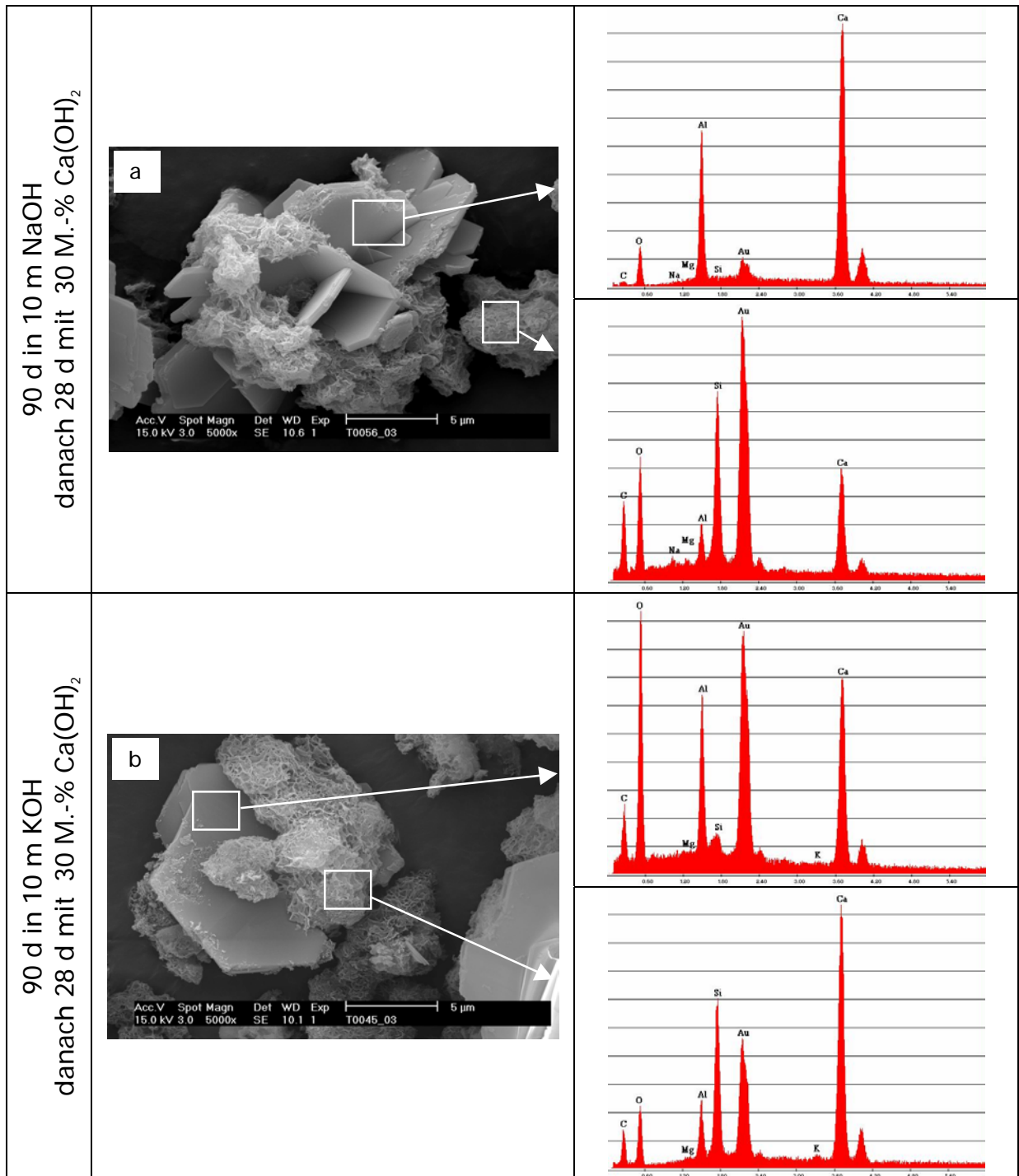


Bild 4.44: Reaktionsprodukte der Flugasche V1 in Alkalilauge und anschließender Lagerung mit 30 M.-%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , Hy = 91 d, Rechtecke: Bereiche der EDX-Analyse



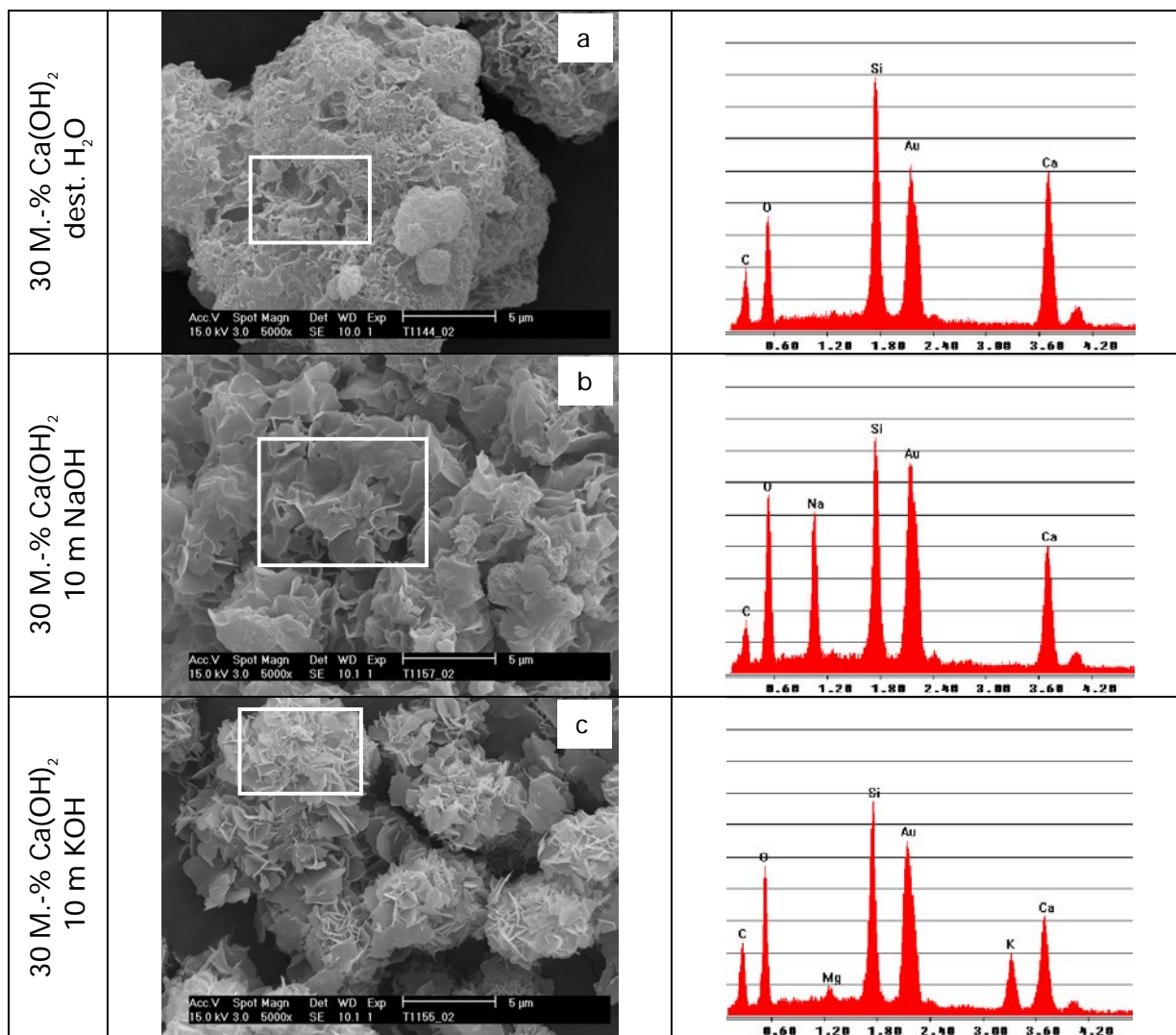


Bild 4.45: Reaktionsprodukte des Silicastaubs S nach Lagerung in verschiedenen Lösungen, Hy = 91 d, Rechtecke: Bereiche der EDX-Analyse

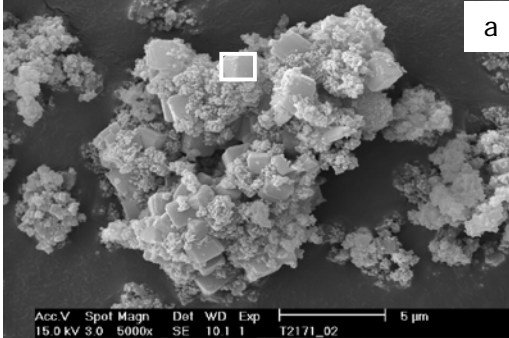
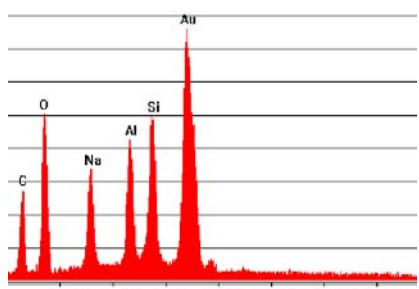
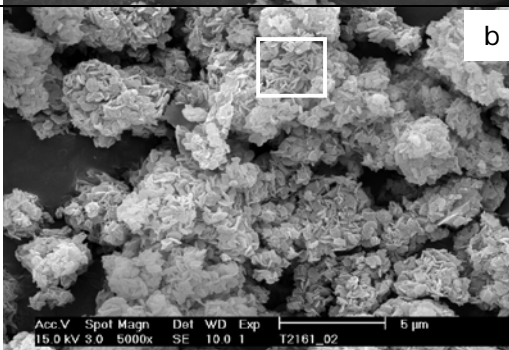
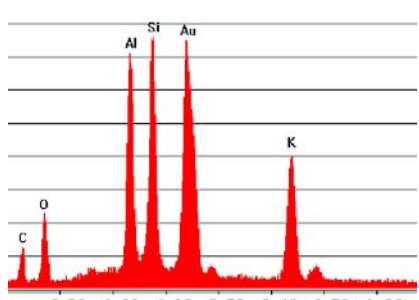
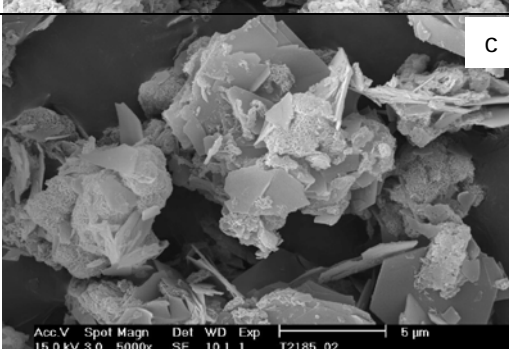
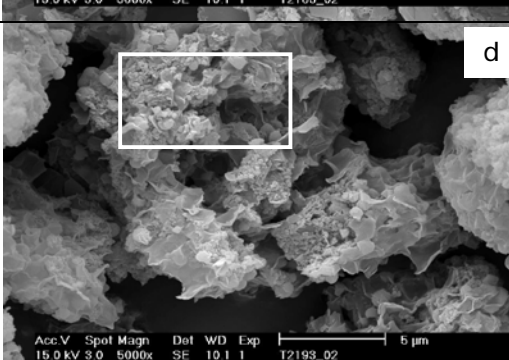
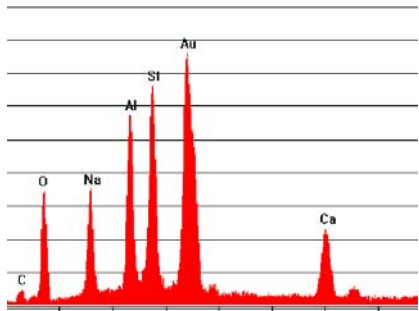
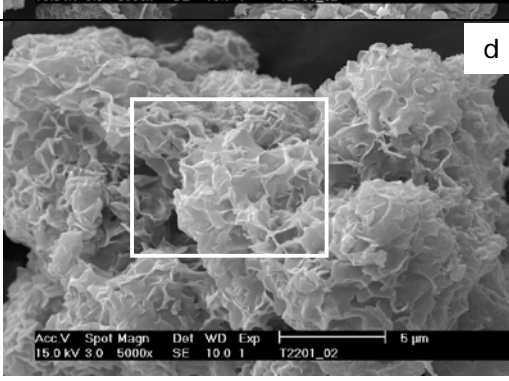
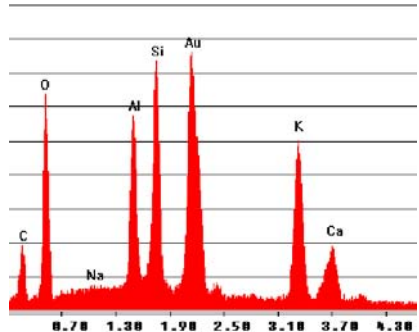
10 m NaOH		
10 m KOH		
30 M.-% Ca(OH) <sub>2</sub> dest. H <sub>2</sub> O		
30 M.-% Ca(OH) <sub>2</sub> 10 m NaOH		
30 M.-% Ca(OH) <sub>2</sub> 10 m KOH		

Bild 4.46: Reaktionsprodukte des Metakaolins M nach Lagerung in verschiedenen Lösungen, Hy = 91 d, Rechtecke: Bereiche der EDX-Analyse

## **5 Zusammenfassung der Ergebnisse**

### **5.1 Aufgabenstellung und Vorgehensweise**

Der in der Porenlösung eines Zementsteins gelöste Alkalianteil (wirksamer Alkaligehalt) kann je nach Zementzusammensetzung in unterschiedlichem Maße von dem Gesamtalkaligehalt des verwendeten Zements abweichen. Die Ursache liegt zum Einen in der unterschiedlichen Löslichkeit der in den jeweiligen Zementbestandteilen enthaltenen Alkalien. Zum Anderen unterscheidet sich die Bindungskapazität der verschiedenen Reaktionsprodukte. Über das dynamische Zusammenwirken zwischen den Lösungs- und Bindungsprozessen und deren Auswirkung auf den Alkalihaushalt ist bisher wenig bekannt. Übergeordnetes Ziel dieser Arbeit war es, die Zusammenhänge zwischen dem in der Porenlösung gelösten Alkaligehalt in hüttensand-, steinkohlenflugasche-, silicastaub- und metakaolinhaltigen Zementsteinen und den Reaktionen der in diesen Zementen enthaltenen Hauptbestandteile zu erarbeiten.

Zunächst wurden Porenlösungen nach unterschiedlicher Hydratationsdauer aus Zementsteinkörpern verschiedener Zusammensetzung gepresst und analysiert. Als Ausgangsstoffe wurden Klinker bzw. Portlandzemente mit unterschiedlichem Gesamtalkaligehalt verwendet. Als weitere Zementhauptbestandteile wurden drei Hüttensande und zwei Steinkohlenflugaschen mit unterschiedlichem Alkaligehalt, zwei Silicastäube sowie ein Metakaolin eingesetzt. Der Anteil der Hüttensande im Zement lag zwischen 20 und 80 M.-%, der Flugaschen zwischen 20 und 60 M.-%, des Silicastaubs zwischen 5 und 15 M.-% und des Metakaolins bei 10 M.-%. Da die Reaktionen der Zementhauptbestandteile z. T. erheblich durch die Alkalität der Porenlösung beeinflusst werden, wurde auch geprüft, wie der Alkalihaushalt durch eine Dotierung mit Alkalien beeinflusst wird.

Parallel zu den Untersuchungen der Porenlösung wurden die Veränderungen der Feststoffphasen analysiert. Der Reaktionsfortschritt der Hauptbestandteile wurde durch selektives Lösen und anhand des  $\text{Ca(OH)}_2$ -Umsatzes bei der Hydratation ermittelt. Anschließend wurde hieraus der mobilisierte Alkalianteil der Zementhauptbestandteile sowie die Zusammensetzung der gebildeten CSH-Phasen berechnet. Die Zusammensetzung der bei der Reaktion des Portlandzementklinkers und der bei der Reaktion der latent-hydraulischen und puzzolanischen Zementbestandteile gebildeten CSH-Phasen unterscheidet sich. Anhand von Punktanalysen wurde ermittelt, wie sich die mittlere Zusammensetzung der CSH-Phasen in einem Zementstein in Abhängigkeit von der Zementzusammensetzung in den Kompositzementen im Vergleich zum Portlandze-

ment verändert. In unterschiedlich konzentrierten Alkalilaugen wurde an synthetisch hergestellten CSH-Phasen mit unterschiedlicher Stöchiometrie geprüft, wie sich eine Veränderung des Ca/Si-Verhältnisses auf deren Vermögen, Alkalien zu binden auswirkt.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden die Reaktionsprodukte, die sich bei der Reaktion der latent-hydraulischen und puzzolanischen Stoffe in hochkonzentrierter Alkalilauge bilden, analysiert. Die Ergebnisse zeigen, welche stabilen, alkalihaltigen Verbindungen bei deren Reaktionen gebildet werden können. Inwieweit die identifizierten Reaktionsprodukte auch in der Zementsteinmatrix gebildet werden können, wurde an Elementverteilungsbildern der hydratisierten Zementsteine untersucht.

## ***5.2 Einfluss der Hauptbestandteile auf den Alkalihaushalt***

Der Einfluss der weiteren Zementhauptbestandteile auf den löslichen Alkalianteil des Zements wurde auf der Grundlage des löslichen Alkalianteils des Klinkers ermittelt. Hierzu wurde die Alkalifreisetzung von dreizehn Portlandzementen mit unterschiedlichem Gesamtalkaligehalt untersucht. In den aus diesen Portlandzementen hergestellten Zementsteinen erreicht der in der Porenlösung gelöste Alkalianteil nach 7 bis 28 Tagen ein konstantes Niveau. Aber auch aus den Portlandzementklinkern gehen nicht sämtliche enthaltenen Alkalien in die Porenlösung. Die Analyse ergab, dass nach 28 Tagen zwischen 60 und 80 % des Gesamtalkaligehalts gelöst vorliegen. Der Vergleich zwischen dem theoretisch bei der Klinkerreaktion mobilisierten Alkalianteil und dem in der Porenlösung gelösten zeigte, dass auch die Hydratphasen des Portlandzementsteins einen Teil der mobilisierten Alkalien aufnehmen.

### **Hüttensandhaltige Zementsteine**

Obwohl sich die Gesamtalkaligehalte der untersuchten Hüttensande deutlich voneinander unterscheiden, war die Wirkung der Hüttensande auf den Alkalihaushalt der Porenlösung vergleichbar. Demnach sind die im Hüttensand enthaltenen Alkalien für den wirksamen Alkalianteil eines Zements im Vergleich zum Beitrag des Klinkers von untergeordneter Bedeutung. Der in der Porenlösung gelöste Alkalianteil erreicht in den hüttensandhaltigen Zementsteinen nach einer Hydrationsdauer von etwa 7 bis 28 Tagen ein konstantes Niveau. Da die Reaktionen der Hüttensande nach dieser Hydrationsdauer fortschreiten, ohne dass sich der gelöste Alkalianteil verändert, kann geschlossen werden, dass die bei der Hüttensandreaktion mobilisierten Alkalien direkt in zeitlich sich überlagernden Reaktionen wieder gebunden werden.



Durch den Einsatz von Hüttensand im Zement verringert sich die Alkaliionenkonzentration in der Porenlösung im Vergleich zum Portlandzementstein. Die Konzentrationsabnahme ist jedoch geringer als es bei einer reinen Verdünnung zu erwarten wäre. Berechnet man aus der Alkaliionenkonzentration der Porenlösung den in der Porenlösung gelösten Alkalianteil der Zemente, zeigt sich, dass in allen hüttensandhaltigen Zementen, ein Teil der Alkalien aus den Hüttensanden stammt. Der Beitrag des Hüttensands führt dazu, dass bis zu einem Hüttensandgehalt von etwa 20 M.-% der in der Porenlösung gelöste Alkalianteil in etwa genauso hoch ist wie im Portlandzement. Bei höheren Gehalten sinkt der in der Porenlösung gelöste Alkalianteil im Vergleich zum Portlandzementstein deutlich ab.

#### Steinkohlenflugaschehaltige Zementsteine

Bis zu einer Hydratationsdauer von 28 Tagen entspricht die Wirkung der Flugasche auf den Alkalihaushalt der Porenlösung der des Hüttensands. Ab einer Hydratationsdauer von 28 Tagen nimmt der gelöste Alkalianteil in der Porenlösung der flugaschehaltigen Zementsteine sukzessive ab und erreicht nach 180 Tagen ein konstantes Niveau. Der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Umsatz durch die Flugasche zeigt, dass die Alkalibindung zeitgleich mit der puzzolanischen Reaktion einsetzt. Demnach werden die Alkalien vorwiegend an die hierbei gebildeten Produkte gebunden.

Nach 180 Tagen liegt der in der Porenlösung aller flugaschehaltigen Zementsteine gelöste Alkalianteil unter dem löslichen Alkalianteil des im Zement enthaltenen Klinkers. Es werden also nicht nur die bei der Flugaschereaktion mobilisierten Alkalien gebunden, sondern auch Alkalien aus der Porenlösung in den Reaktionsprodukten aufgenommen. Dabei ist die Differenz zwischen dem jeweils nach 28 und nach 180 Tagen in der Porenlösung gelöste Alkalianteil um so geringer je höher der Flugascheanteil im Zement ist. Dies ist auf eine Überlagerung von Lösungs- und Bindungsprozessen zurückzuführen. So steigt der Beitrag der Flugasche zum gelösten Alkalianteil mit zunehmendem Flugascheanteil im Zement. Die in den Reaktionsprodukten aufgenommene Menge an Alkalien ist dagegen unabhängig vom Flugaschegehalt in allen Zementsteinen etwa gleich groß.

#### Silicastaubhaltige Zementsteine

Silicastaub hat einen sehr viel stärkeren Einfluss auf den Alkalihaushalt der Porenlösung als die anderen Hauptbestandteile. Eine überproportional starke Abnahme des gelösten Alkalianteils ist bereits innerhalb der ersten Tage der Hydratation festzustellen. Nach dieser ersten schnellen Bindung steigt der gelöste Alkalianteil wieder an. Die Zunahme des gelösten Alkalianteils setzt dabei um so früher ein und ist um so stärker

ausgeprägt, je geringer der Silicastaubanteil im Zement ist. Die alkalibindende Wirkung ist demnach - zumindest teilweise - zeitlich begrenzt. Aber auch nach 365 Tagen liegt der gelöste Alkalianteil weit unter dem löslichen Alkalianteil des Klinkers.

Insgesamt steigt die alkalibindende Wirkung des Silicastaubs mit zunehmendem Silicastaubanteil im Zement. Demnach wird die Alkalibindung in diesen Zementsteinen in erster Linie durch die Menge der Reaktionsprodukte des Silicastaubs beeinflusst. Besonders ausgeprägt ist die Zunahme der alkalibindenden Wirkung bei einer Erhöhung des Silicastaubanteils im Zement von 5 auf 10 M.-%. Ein noch höherer Silicastaubanteil bewirkt hingegen nur noch eine leichte Zunahme des gebundenen Alkalianteils.

#### Metakaolinhaltige Zementsteine

Auch der Einsatz von Metakaolin führt ähnlich wie Silicastaub zu einer überproportional starken Abnahme des gelösten Alkalianteils. Die Wirkung ist jedoch geringer als die des Silicastaubs. So ist die Wirkung von 10 M.-% Metakaolin vergleichbar mit der von 5 M.-% Silicastaub. Nach der ersten Einbindung steigt auch in den metakaolinhaltigen Zementsteinen der gelöste Alkalianteil wieder an.

#### Einfluss eines erhöhten Alkaliangebots auf den wirksamen Alkalianteil

Die Untersuchungen an Kompositzementsteinen, die mit alkalireicheren Klinkern hergestellt wurden, bzw. in denen das Alkaliangebot durch eine Dotierung künstlich erhöht wurde, bestätigen grundsätzlich die Wirkmechanismen der verschiedenen Hauptbestandteile. Dabei steigt der in der Porenlösung gelöste Alkalianteil in den Zementsteinen mit zunehmendem Alkaliangebot aus dem Klinker bzw. Klinker plus Dotierlösung. Parallel steigt aber auch die Menge der von den Reaktionsprodukten aufgenommenen Alkalien. Demnach verändert sich die Bindungskapazität der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit vom Alkaliangebot.

#### Bindungsstabilität

In allen Zementsteinen, in denen Alkalien von den Reaktionsprodukten aufgenommen wurden, waren diese zumindest teilweise eluierbar. Die Alkaliaufnahme beruht demnach nicht auf der Bildung stabiler Verbindungen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass sich milieubedingt ein Gleichgewichtszustand zwischen der Porenlösung und den gebundenen Alkalien einstellt. Verringert sich die Hydroxidionenkonzentration in der Porenlösung, können die in oder an den Hydratphasen gebundenen Alkalien zum Teil wieder an die Porenlösung abgegeben werden.

### **5.3 Einfluss der Hauptbestandteile auf die Stöchiometrie der CSH-Phasen**

Aus dem mittels selektiven Lösens bestimmten Reaktionsgrad des Hüttensands und der Puzzolane, der chemischen Zusammensetzung des reaktiven Glases sowie dem  $\text{Ca(OH)}_2$ -Umsatz wurde die Stöchiometrie der bei deren Reaktion gebildeten CSH-Phasen berechnet. Durch Punktanalysen an Komposit- und Hochofenzementsteinen wurde daraufhin geprüft, wie sich der Einsatz der latent-hydraulischen und puzzolani-schen Stoffe auf das mittlere Ca/Si-Verhältnis der CSH-Phasen im Zementstein insgesamt auswirkt.

#### **Hüttensand**

Die Gegenüberstellung des Reaktionsfortschritts und des  $\text{Ca(OH)}_2$ -Umsatzes ergab, dass das Ca/Si-Verhältnis der CSH-Phasen der Hüttensandreaktion stark von der Zementzusammensetzung abhängt. Mit steigendem Hüttensandanteil im Zement sinkt der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Umsatz pro Gramm reagierten Hüttensands. D. h., es werden zunehmend calciumärmere Reaktionsprodukte gebildet. Das aus dem  $\text{Ca(OH)}_2$ -Umsatz berechnete molare Ca/Si-Verhältnis der CSH-Phasen liegt zwischen 2,2 bei einem Hüttensandanteil von 20 M.-%, 2,0 bei einem Hüttensandanteil von 40 M.-% und 1,5 bei einem Hüttensandanteil von 80 M.-%.

Das z. T. sehr hohe berechnete Ca/Si-Verhältnis ist darauf zurückzuführen, dass bei der Berechnung die Bildung von aluminiumhaltigen Phasen nicht berücksichtigt wurde. Die Berechnungen deuten jedoch darauf hin, dass der Einsatz von Hüttensand erst bei vergleichsweise hohen Hüttensandgehalten zu einer deutlichen Verringerung des mittleren Ca/Si-Verhältnisses im Zementstein führt. Dies wird auch durch die Punktanalysen hüttensandhaltigen Zementsteinen bestätigt. In Zementsteinen mit einem Hüttensandanteil von 40 M.-% ist das mittlere Ca/Si-Verhältnis der CSH-Phasen ( $\text{Ca/Si} = 1,9 - 1,8$ ) im Vergleich zum Portlandzementstein ( $2,0 - 1,9$ ) nur wenig verändert. Die Phasen weisen jedoch etwas erhöhte Aluminiumgehalte auf.

#### **Steinkohlenflugasche**

Wie bei den Hüttensanden sinkt auch der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Umsatz pro Gramm Flugasche mit steigendem Flugascheanteil im Zement. Das Verhältnis zwischen dem Umsatz und dem Reaktionsfortschritt bleibt jedoch in etwa konstant. Demnach weisen die Reaktionsprodukte der Flugaschereaktion unabhängig von der Zementzusammensetzung eine vergleichbare Zusammensetzung auf. Das aus dem  $\text{Ca(OH)}_2$ -Umsatz berechnete Ca/Si-Verhältnis der CSH-Phasen liegt zwischen rd. 0,4 und 0,9. Dabei steigt der Calciumgehalt der Produkte mit zunehmender Reaktionsdauer. Die berechneten Werte lie-

gen jedoch unterhalb des für die Bildung stabiler CSH-Phasen benötigten Ca/Si-Verhältnisses von 0,9 oder erreichen dieses gerade. Demnach kann nicht die gesamte gelöste Kieselsäure zu CSH-Phasen umgesetzt werden. Ein Teil muss in anderen calciumfreien oder -ärmeren Reaktionsprodukten eingebunden werden.

Im Allgemeinen wird für die bei der Klinkerreaktion gebildeten CSH-Phasen ein durchschnittliches Ca/Si-Verhältnis von rd. 1,7 angegeben [Loc 00]. Demnach muss das mittlere Ca/Si-Verhältnis der CSH-Phasen im Zementstein durch die bei der puzzolanischen Reaktion gebildeten Produkte sinken. Punktanalysen an Zementsteinen mit 40 M.-% Flugasche zeigten, dass das mittlere Ca/Si-Verhältnis der CSH-Phasen nach der puzzolanischen Reaktion zu deutlich geringeren Werten verschoben wird. Ebenso wie in den hüttensandhaltigen Zementsteinen sind die Phasen durch ein höheres Al/Si-Verhältnis gekennzeichnet. Im Rahmen der Messgenauigkeit konnten keine signifikanten Unterschiede in der Zusammensetzung der in der Nähe der Klinker- und Flugaschepartikel gebildeten CSH-Phasen ausgemacht werden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass insbesondere in der Nähe der Flugaschekörner das Ca/Si-Verhältnis der CSH-Phasen deutlich verringert ist.

### Silicastaub

Bei der Berechnung der Zusammensetzung der bei der Reaktion des Silicastaubs gebildeten CSH-Phasen wurde eine vollständige Reaktion des Silicastaubs nach 28 Tagen vorausgesetzt in dem Sinne, dass bereits ein Aufschluss in der Alkalihydroxidlösung stattgefunden hat. Das aus dem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Umsatz berechnete Ca/Si-Verhältnis der CSH-Phasen beträgt rd. 1,3 bei einem Silicastaubanteil von 5 M.-%. Bei höherem Silicastaubgehalt im Zement von 10 bis 15 M.-% liegt das Ca/Si-Verhältnis zwischen 0,85 - 0,75. D. h., der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Umsatz reicht in diesen Zementsteinen nicht aus, um die gelöste Kieselsäure vollständig zu CSH-Phasen umzusetzen.

Im Gegensatz zu den hüttensandhaltigen und flugaschehaltigen Zementsteinen ist das Ca/Si-Verhältnis der CSH-Phasen im silicastaubhaltigen Zementstein sehr inhomogen. Die stöchiometrische Zusammensetzung der CSH-Phasen variiert deutlich in Abhängigkeit von ihrem Bildungsort. Während die CSH-Phasen im inneren Produkt des Klinkers ein ähnliches Ca/Si-Verhältnis aufweisen wie die des Portlandzementsteins (Ca/Si = 1,7-1,9), liegt das Ca/Si-Verhältnis zwischen 0,9 in den Randzonen und 0,5 im Kern der Silicastaubagglomerate. Ferner sind die Kerne durch extrem hohe Alkaligehalte gekennzeichnet. Das geringe Ca/Si-Verhältnis und der hohe Alkaligehalt deuten auf die Koexistenz von CSH-Phasen und Alkali-Kiesel-Gel hin.

#### 5.4 Wechselwirkung der CSH-Phasen mit den Alkalien

Im erhärteten Zementstein machen die CSH-Phasen den größten Anteil der Feststoffphase aus. Sie stellen somit den wichtigsten Bindungspartner für die Alkalien dar. An synthetisch hergestellten CSH-Phasen wurde untersucht, wie sich eine Veränderung der Stöchiometrie auf die Bindungskapazität auswirkt. Dabei wurde geprüft, wie sich der gebundene Alkalianteil in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung verändert und ob eine bevorzugte Aufnahme von  $\text{Na}^+$  oder  $\text{K}^+$  stattfindet.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass sich die Alkaliaufnahme in den CSH-Phasen deutlich in Abhängigkeit von deren Stöchiometrie und der Alkaliionenkonzentration der Lösung verändert. Unabhängig von der stöchiometrischen Zusammensetzung der CSH-Phasen steigt der aufgenommene Alkalianteil mit zunehmender Konzentration der Porenlösung. Bis zu einer Alkaliionenkonzentration von rd. 250 - 300 mmol/l unterscheidet sich die in den Phasen aufgenommene Alkalimenge in Abhängigkeit von der Stöchiometrie der CSH-Phasen nur geringfügig. Bei höheren Konzentrationen nimmt der gebundene Alkalianteil jedoch in den calciumärmeren Phasen wesentlich stärker zu als in den calciumreicheren. Bei einer Lösungskonzentration von rd. 1 mol/l ist die in den calciumärmsten CSH-Phasen ( $\text{Ca/Si} = 0,9$ ) aufgenommene Alkalimenge etwa doppelt so hoch wie die in den calciumreichsten ( $\text{Ca/Si} = 1,8$ ). Unterschiede in Bezug auf die Aufnahme von  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  konnten nicht nachgewiesen werden.

Die unterschiedliche Alkalibindung stöchiometrisch unterschiedlicher CSH-Phasen bei hohen Lösungskonzentrationen wurde auch in den Untersuchungen von [Sta 89] und [Bha 78] beschrieben. Sie lässt sich anhand der Sorptionstheorie erklären. Danach beruht die Aufnahme der Alkalien in den CSH-Phasen auf der Neutralisation der sauren Silanolgruppen ( $\text{Si-OH}$ ) [Via 99, Log 96, Sta 89, Tay 87]. Im Strukturmodell des Tobermorits steigt die Anzahl der Silanolgruppen pro Formeleinheit mit sinkendem  $\text{Ca/Si}$ -Verhältnis [Tay 86]. Die CSH-Phasen gewinnen dadurch einen zunehmend sauren Charakter und damit können mehr Alkalien sorbieren. Ist die Alkaliionenkonzentration in der Lösung gering, nehmen die Phasen in etwa die gleiche Menge an Alkalien auf, da alle Phasen ungesättigte Silanolgruppen aufweisen. Bei höheren Alkaliionenkonzentrationen sind die Silanolgruppen in den calciumreicheren Phasen weitgehend gesättigt. Die Phasen verlieren dadurch ihren sauren Charakter und es werden nur noch langsam Alkalien aufgenommen. In den calciumärmeren Phasen sind dagegen noch Silanolgruppen vorhanden, so dass die Alkaliaufnahme linear weiter fortschreitet.

Eine weitere für die Alkalibindung in den CSH-Phasen bedeutende, aber in den Untersuchungen nicht berücksichtigte Größe ist der Einbau von Aluminium in das Gitter der CSH-Phasen (CASH). CASH-Phasen werden vorwiegend bei der Reaktion von Hüttensand oder Flugasche gebildet. Analog zu natürlichen Mineralen substituieren die Aluminiumionen ( $\text{Al}^{+3}$ ) einen Teil der Siliciumionen ( $\text{Si}^{+4}$ ) in den Tetraedern. Der Valenzausgleich erfolgt durch den Einbau von Metallionen wie z. B. den Alkalien [Roe 91]. Neben den oben beschriebenen Neutralisationsreaktionen findet in den CASH-Phasen also zusätzlich eine Alkalibindung durch die Valenzkompensation statt. Nach [Ric 94, 93] ist der Einbau von Aluminium in das Gitter auf die Brückentetraeder und damit auf die siliciumreichen CSH-Phasen beschränkt. Dieser Befund wird indirekt durch die Untersuchung von Hong et al. [Hon 02] bestätigt.

### ***5.5 Reaktionsprodukte der latent-hydraulischen und puzzolanischen Zementbestandteile***

Um zu erfassen, ob bei der latent-hydraulischen und puzzolanischen Reaktion stabile, alkalihaltige Verbindungen gebildet werden, wurden die Reaktionsprodukte, die sich aus diesen Stoffen in hochkonzentrierten Alkalilaugen mit und ohne den Zusatz von 30 bis 50 M.-%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bilden, untersucht. Die Charakterisierung der Reaktionsprodukte erfolgte mittels rasterelektronenmikroskopischen und röntgenografischen Untersuchungen.

#### **Hüttensand**

Die Einlagerungsversuche ergaben, dass bei der Reaktion der Hüttensande unabhängig von dem Anregungssystem ausschließlich CSH-Phasen, hydrotalkitähnliche Phasen und CASH-Phasen aus der Gruppe der Hydrogranate gebildet werden. Im Vergleich zu den mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und destilliertem Wasser angeregten Proben sind die unter Zusatz von Alkalilauge gebildeten CSH-Phasen wesentlich besser kristallisiert und weisen eine ausgeprägte blättchenförmige Morphologie auf. Diese Veränderungen deuten auf eine Einlagerung von Alkalien in der Zwischenschicht der CSH-Phasen hin.

Die Untersuchungen an synthetisch hergestellten, hydrotalkitähnlichen Phasen zeigten, dass diese Phasen ebenfalls in der Lage sind Alkalien zu sorbieren. Ihre Bindungskapazität ist jedoch wesentlich geringer als die der CSH-Phasen. Die hydrotalkitähnlichen Phasen treten, wie die Elementverteilungsbilder zeigen, ausschließlich im inneren Produkt des Hüttensands in einem Gemisch mit CSH-Phasen auf. Demnach ist es auch möglich, dass die bei der Auflösung des Hüttensandglases mobilisierten Alkalien be-

reits im inneren Produkt der Hüttensande sorbiert werden und somit nicht in die Porenlösung gelangen.

### Steinkohlenflugasche

Ohne Zusatz von  $\text{Ca(OH)}_2$  bilden sich bei der Reaktion der Flugasche in Alkalilauge zeolithische Alkaliverbindungen. Diese Phasen entstehen in den unter gleichzeitigem oder auch nachträglichen Zusatz von 30 M.-%  $\text{Ca(OH)}_2$  gelagerten Proben nur in geringem Umfang. Wichtigste Reaktionsprodukte hierin sind CSH-Phasen und CAH-Phasen vom Typ AFm. Demnach handelt es sich bei den zeolithischen Verbindungen um metastabile Zwischenprodukte. Ihre Bildung und Stabilität hängt von der Verfügbarkeit des Calciums ab. Bei ausreichendem Calciumangebot, werden die gelösten  $\text{Si}^{4+}$ - und  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen vollständig zu CSH- und CAH-Phasen umgesetzt. Überwiegt hingegen die Auflösungsgeschwindigkeit des Glases gegenüber der Nachlieferung des Calciums bzw. reicht das Calciumangebot nicht aus, um die gelösten Ionen in stabile Phasen umzusetzen, können daneben zeolithische Verbindungen entstehen.

### Silicastaub

Bei der Reaktion des Silicastaubs bildeten sich bei Zusatz von  $\text{Ca(OH)}_2$  CSH-Phasen. Auch hierbei zeigte sich ein deutlicher Einfluss der Alkalien auf die Morphologie der CSH-Phasen und auf deren Kristallinität. In den unter Zusatz von Alkalilauge gebildeten Proben wiesen die CSH-Phasen eine deutliche blättchenförmige Morphologie auf und waren besser kristallisiert. Es kann also davon ausgegangen werden, dass Alkalien in der Zwischenschicht der CSH-Phasen eingelagert wurden.

## **6 Schlussfolgerungen - Einfluss der Zementbestandteile auf den Alkalihaushalt**

Im Folgenden werden die aus den Untersuchungen abgeleiteten Mechanismen dargestellt, die Einfluss auf den Alkalihaushalt von hüttensand-, steinkohlenflugasche-, silicastaub- und metakaolinhaltigen Zementsteinen nehmen.

### **6.1 Hüttensandhaltiger Zementstein**

Nach einer Hydrationsdauer von 28 Tagen erreicht die Alkaliionenkonzentration in der Porenlösung hüttensandhaltiger Zemente ein konstantes Niveau. Im Vergleich zum Portlandzement ist das Konzentrationsniveau niedriger. Insgesamt ist die Konzentrationsabnahme jedoch geringer als die aus der reduzierten Klinkermenge berechnete Verdünnungskonzentration. Der aus der Alkaliionenkonzentration berechnete gelöste

Alkalianteil zeigte, dass der lösliche Alkalianteil des im Zement enthaltenen Klinkers immer überschritten wird. Ein Teil der in der Porenlösung gelösten Alkalien stammt somit aus den Hüttensanden. Der Beitrag des Hüttensands ist jedoch im Vergleich zum Klinker gering und nahezu unabhängig vom Alkaligehalt des verwendeten Hüttensands.

Nach 28 Tagen schreitet die Reaktion des Hüttensands weiter fort. Da sich der gelöste Alkalianteil nicht weiter verändert, müssen die bei der weiteren Korrosion des Hüttensandglases mobilisierten Alkalien direkt in überlagernden Reaktionen eingebunden werden. Für ihre Bindung existieren prinzipiell zwei Möglichkeiten:

1. Die mobilisierten Alkalien werden im inneren Produkt des Hüttensands an den dort gebildeten Phasen sorbiert und gelangen nicht in die auspressbare Porenlösung.
2. Die Alkalien diffundieren durch das innere Produkt in die Zementsteinmatrix und werden in den CSH-Phasen des äußeren Produkts aufgenommen.

Eine eindeutige Bewertung, welcher dieser Bindungsprozesse überwiegt, ist anhand der vorliegenden Untersuchungen nicht möglich. Es ist jedoch davon auszugehen, dass der Ort der Alkalibindung sich im Laufe der Hydratation verlagert. Bei der Hüttensandreaktion bildet sich im inneren Produkt ein Phasengemisch aus hydrotalkitähnlichen Phasen und CSH-Phasen, das in der Lage ist Alkalien zu sorbieren. Zu Beginn der Hüttensandreaktion ist die Schicht aus inneren Reaktionsprodukten noch relativ dünn. Die bei der Korrosion des Hüttensands gelösten Alkalien können daher zunächst nahezu ungehindert in die Porenlösung austreten und tragen somit zum gelösten Alkalianteil bei. Im Verlauf der Hydratation verlängert die wachsende Schicht innerer Produkte den Transportweg der Alkalien von dem unreaktierten Kern in die Matrix. Es ist daher anzunehmen, dass die Alkalien im inneren Produkt sorbiert werden.

Die Alkalibindung in den hüttensandhaltigen Zementsteinen ist auf die Sorption in der Zwischenschicht der CSH-Phasen beschränkt. Auch die im inneren Produkt des Hüttensands gebildeten hydrotalkitähnlichen Phasen sind in der Lage, Alkalien zu sorbieren. Ihr Vermögen Alkalien zu binden und ihr Anteil an den Hydratationsprodukten insgesamt sind jedoch im Vergleich zu den CSH-Phasen gering. Der Alkalihaushalt wird daher in erster Linie durch das Gleichgewicht zwischen den an den CSH-Phasen und den in der Porenlösung gelösten Alkalien bestimmt.

Die Untersuchungen an synthetisierten CSH-Phasen zeigte, dass sich die Menge der an den CSH-Phasen sorbierten Alkalien in Abhängigkeit von der Stöchiometrie der CSH-



Phasen und der Alkaliionenkonzentration der Porenlösung verändert. Ferner hängt die Bindungskapazität der CSH-Phasen von der insgesamt im Zementstein gebildeten Menge an CSH-Phasen ab. In welcher Weise sich die Bindungskapazität in Abhängigkeit von diesen Parametern verändert, ist in Bild 6.1 durch die hellgrau unterlegten Bereiche skizziert. Demnach steigt die Bindungskapazität der CSH-Phasen mit sinkendem Ca/Si-Verhältnis, steigender Alkaliionenkonzentration der Porenlösung und zunehmendem Anteil von CSH-Phasen.

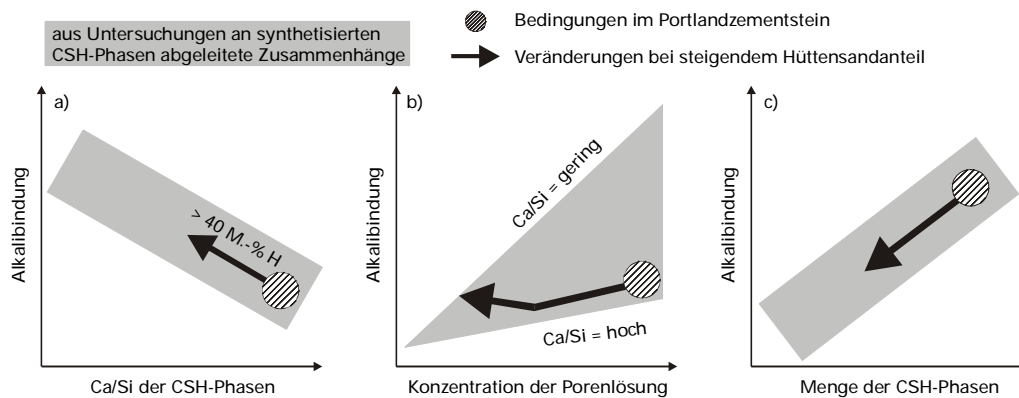


Bild 6.1: Veränderung der Bindungsneigung der CSH-Phasen bei Austausch des Klinkers gegen Hüttensand

Die in Bild 6.1 schwarz eingezeichneten Pfeile kennzeichnen, in welcher Weise sich der Einsatz von Hüttensand im Zement auf die erwähnten Parameter und damit die Alkaliaufnahme in den CSH-Phasen für die Alkalien auswirkt:

- Bis zu einem Hüttensandanteil von 40 M.-% weisen die CSH-Phasen in den hüttensandhaltigen Zementsteinen ein ähnliches mittleres Ca/Si-Verhältnis ( $\text{Ca/Si} = 1,9 - 1,8$ ) auf wie die des Portlandzementsteins ( $\text{Ca/Si} = 2,0 - 1,9$ ) (Bild 6.1, a). Erst in Zementsteinen mit einem Hüttensandgehalt von mehr als 40 M.-% sinkt das mittlere Ca/Si-Verhältnis und die Bindungskapazität der CSH-Phasen steigt. Zudem sind die CSH-Phasen in den hüttensandhaltigen Zementsteinen durch einen erhöhten Aluminiumanteil gekennzeichnet. Dies kann aus Gründen der Valenzkompensation zu einer erhöhten Alkalibindung führen.
- Durch den Austausch des Klinkers gegen Hüttensand sinkt der unmittelbar verfügbare Alkalianteil und somit die Alkaliionenkonzentration der Porenlösung des Zementsteins. Dadurch sinkt die an den CSH-Phasen sorbierte Menge an Alkalien (Bild 6.1, b).
- Durch den sinkenden Anteil an Klinkerkomponente und die geringere Hydratationsneigung des Hüttensands werden bezogen auf die Gesamtmenge des Feststoffs

weniger CSH-Phasen gebildet. Dadurch nimmt die Bindungskapazität insgesamt ab (Bild 6.1, c).

Es folgt daraus, dass die Abnahme des in der Porenlösung gelösten Alkalianteils der hüttensandhaltigen Zementsteine in erster Linie auf dem verminderten Klinkeranteil im Zement beruht. Die Bindungsneigung der CSH-Phasen aus der Klinker- und Hüttensandreaktion ist bis zu einem Hüttensandanteil von 40 M.-% in etwa gleich oder geringer als im Portlandzement. Zusätzlich wird zu Beginn der Hydratation auch ein Teil der im Hüttensand enthaltenen Alkalien in die Porenlösung freigesetzt. Dies kann bei geringen Hüttensandgehalten dazu führen, dass sich der in der Porenlösung gelöste Alkalianteil im Vergleich zum Portlandzementstein nicht oder nur wenig verringert.

## ***6.2 Steinkohlenflugaschehaltiger Zementstein***

Mit dem Beginn der puzzolanischen Reaktion nach rd. 28 Tagen setzt in den flugaschehaltigen Zementsteinen eine Bindung von Alkalien ein. Zu diesem Zeitpunkt der Hydratation sind die Reaktionen des Klinkers weit fortgeschritten. Es ist daher davon auszugehen, dass die Alkalien vorwiegend an den bei der Flugaschereaktion gebildeten Phasen gebunden werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Alkalibindung dabei auf einer Sorption an den CSH-Phasen und / oder der Bildung alkalihaltiger Zeolithe beruht.

Bei der Korrosion des Flugascheglasses entstehen Kieselsäureanionen und Aluminate, die mit den in der hochalkalischen Porenlösung gelösten Ionen reagieren können. Wegen der geringen Löslichkeit des Calciums in der Porenlösung ist davon auszugehen, dass die gelösten Ionen zunächst mit den unmittelbar verfügbaren Alkalien aus der Porenlösung bzw. dem korrodierten Flugascheglas alkalihaltige zeolithische Verbindungen bilden. Aufgrund des hohen Calciumüberschusses im Zementssystem und der geringen Löslichkeit der CSH- und CASH-Phasen, stellen alkalihaltige Verbindungen in dem gegebenen Milieu ein metastabiles Zwischenprodukt dar. Steht Calcium in ausreichender Menge zur Verfügung, wandeln sich die zeolithischen Verbindungen zu CSH-, CASH- oder CAH-Phasen um.

Die beschriebene Reaktion ist mit einer Freisetzung von Alkalien verbunden. Dabei kann ein Teil der Alkalien an den Silanolgruppen der neu gebildeten CSH- bzw. CASH-Phasen sorbiert werden. Ob dieser Prozess zu einem Anstieg des gelösten Alkalianteils führt, hängt von der Menge und der Stöchiometrie der gebildeten CSH-Phasen ab. In Bild 6.2 ist analog zu Bild 6.1 dargestellt, in welcher Weise sich die Bindungsneigung

der CSH-Phasen in den flugaschehaltigen Zementsteinen relativ zum Portlandzementstein verändert:

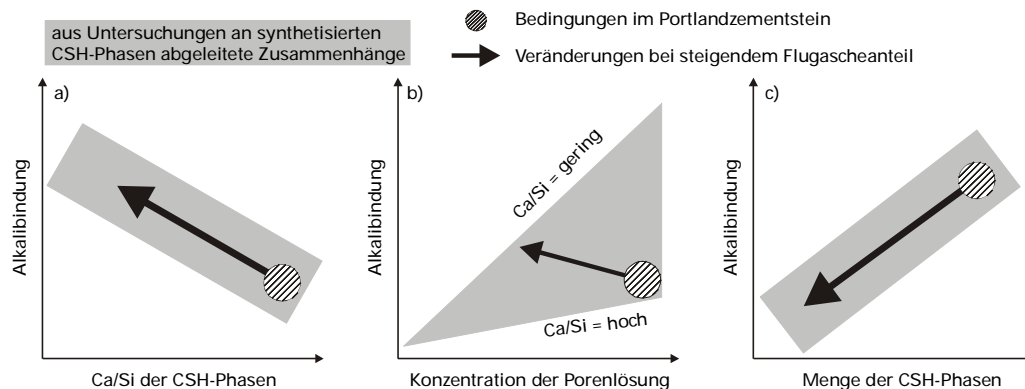


Bild 6.2: Veränderung der Bindungsneigung der CSH-Phasen bei Austausch des Klinkers gegen Flugasche

- Bei der Flugaschereaktion werden CSH-Phasen gebildet, die ein wesentlich geringeres Ca/Si-Verhältnis aufweisen als die des Portlandzementklinkers. Infolge dessen sinkt mit zunehmendem Flugascheanteil und fortschreitender Hydrationsdauer das mittlere Ca/Si-Verhältnis der CSH-Phasen im Zementstein und deren Bindungskapazität steigt (Bild 6.2, a). Zudem sind die Phasen durch einen erhöhten Aluminiumanteil gekennzeichnet. Dadurch kann eine zusätzliche Alkalibindung infolge der Valenzkompensation eintreten.
- Durch den Austausch des Klinkers gegen Flugasche sinkt die Alkaliionenkonzentration der Porenlösung und somit die Tendenz der CSH-Phasen, Alkalien zu sorbieren. Die geringere Bindungsneigung wird teilweise dadurch kompensiert, dass der Anteil von CSH-Phasen mit geringem Ca/Si-Verhältnis und erhöhter Bindungskapazität steigt (Bild 6.2, b).
- Aufgrund des abnehmenden Anteils der Klinkerkomponente sinkt die Menge der gebildeten CSH-Phasen mit zunehmendem Flugascheanteil und somit die Bindungskapazität durch die CSH-Phasen (Bild 6.2, c).

Demnach steigt mit zunehmendem Flugascheanteil im Zement zwar einerseits das Vermögen der CSH-Phasen Alkalien zu sorbieren, andererseits sinkt durch den Austausch der Klinkerkomponente die Menge der gebildeten CSH-Phasen. In welcher Weise sich das Zusammenspiel dieser Parameter auf die Sorption von Alkalien insgesamt auswirkt, kann anhand der vorliegenden Untersuchungen nicht eindeutig geklärt werden.

Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass mit zunehmendem Flugascheanteil im Zement die zeolithische Alkalibindung an Bedeutung gewinnt. Die Gegenüberstellung des gelösten Flugascheanteils und des  $\text{Ca(OH)}_2$ -Umsatzes ergab, dass der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Umsatz zu gering ist, um die gesamten gelösten Kieselsäureanionen und Aluminat in CSH- und CAH-Phasen umzusetzen. Ein Teil der bei der Flugaschereaktion gebildeten alkalihaltigen Zeolithe bleibt demnach erhalten. In allen flugaschehaltigen Zementsteinen war auch nach der Hauptphase der puzzolanischen Reaktion noch  $\text{Ca(OH)}_2$  vorhanden. Langfristig kann eine Umsetzung der noch vorhandenen Zeolithe daher nicht ausgeschlossen werden. Der Umsetzungsprozess wird jedoch sehr langsam verlaufen, da die Diffusionsgeschwindigkeit des Calciums durch die zunehmende Verdichtung der Porenstruktur verlangsamt wird und zudem infolge der puzzolanischen Reaktion der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt im Zement gering ist.

### **6.3 Silicastaubhaltiger Zementstein**

In den silicastaubhaltigen Zementsteinen findet bereits innerhalb der ersten zwei Tage der Hydratation eine starke Bindung von Alkalien statt. Sie verdeutlicht die schnelle Reaktion des Silicastaubs mit den in der Porenlösung gelösten Alkalien, die wie folgt beschrieben werden kann: Bei der Auflösung des Silicastaubs bilden sich Kieselsäureanionen, die mit den sofort verfügbaren Alkalien zu einem Alkali-Kiesel-Gel reagieren. Das Gel ist in dem vorliegenden calciumreichen Milieu bestrebt, Calcium aufzunehmen. Am Rand der Silicastaubpartikel bildet sich ein Saum aus CSH-Phasen mit geringem Ca/Si-Verhältnis. Der hohe  $\text{Ca(OH)}_2$ -Umsatz belegt, dass dieser Prozess, innerhalb der ersten Tage der Hydratation ablaufen muss. Bei der Umwandlung des Alkali-Kiesel-Gels in CSH-Phasen werden Alkalien frei. Diese können entweder in das Innere des Partikels diffundieren und dort den Auflösungsprozess aufrecht erhalten oder als Ladungsausgleich an den Silanolgruppen der neu gebildeten CSH-Phasen sorbiert werden. Durch die Saumbildung wird der Transport von Ionen in das Innere des Kornes zunehmend verlangsamt. Insbesondere das Eindringen der relativ großen hydratisierten Calciumionen wird durch die Schicht behindert. Der Mangel an Calcium führt dazu, dass im Inneren der Silicastaubpartikel ein alkalireiches Kieselgel erhalten bleibt.

Wie in den hüttensandhaltigen Zementsteinen wird auch der Alkalihaushalt in den silicastaubhaltigen Zementsteinen durch das Gleichgewicht zwischen den an den CSH-Phasen sorbierten und den in der Porenlösung gelösten Alkalien bestimmt. In den silicastaubhaltigen Zementsteinen unterscheidet sich die Stöchiometrie der CSH-Phasen deutlich in Abhängigkeit von ihrem Bildungsort. Daher muss bei der Beurteilung der

Alkalibindung zwischen den CSH-Phasen der Klinker- und Silicastaubreaktion differenziert werden (Bild 6.3):

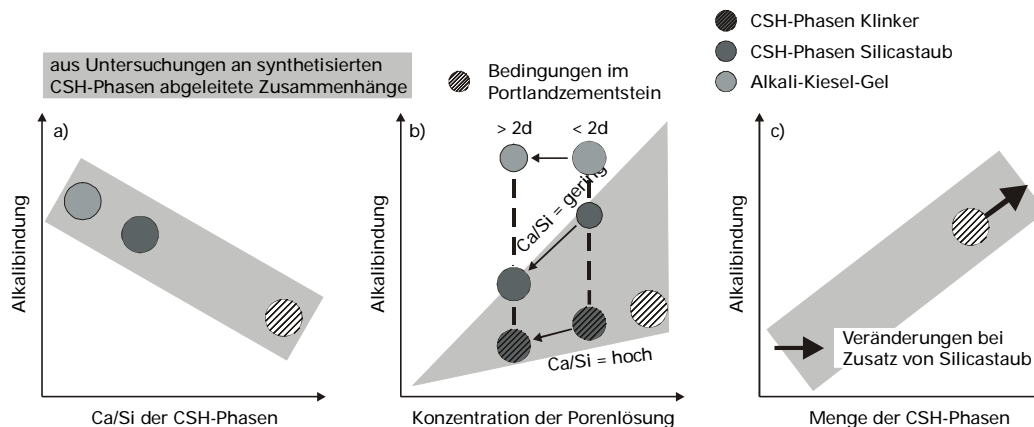


Bild 6.3: Veränderung der Bindungsneigung der CSH-Phasen bei Austausch von Klinker gegen Silicastaub

- Die stöchiometrische Zusammensetzung und damit die Bindungskapazität der CSH-Phasen ist stark von dem Bildungsort abhängig. CSH-Phasen, die im inneren Produkt des Klinkers gebildet wurden, weisen ein ähnliches Ca/Si-Verhältnis auf wie im Portlandzementstein. Dagegen ist das Ca/Si-Verhältnis im Bereich der Silicastaubpartikel sehr gering und die Bindungskapazität für die Alkalien hoch. Eine noch höhere Bindungskapazität weist das Alkali-Kiesel-Gel auf (Bild 6.3, a).
- Die schnelle Reaktion des Silicastaubs mit den in der Porenlösung vorhandenen Alkalien senkt die Konzentration in den silicastaubhaltigen Zementsteinen innerhalb der ersten zwei Tage der Hydratation. Dementsprechend sinkt auch die Tendenz der CSH-Phasen, Alkalien zu sorbieren. Es ist jedoch davon auszugehen, dass der in dem Kieselgel gebundene Alkalianteil etwa konstant bleibt (Bild 6.3, b).
- Die Reaktion des Silicastaubs führt zur Bildung zusätzlicher CSH-Phasen, so dass die Bindungskapazität insgesamt steigt (Bild 6.3, c).

Aus den dargestellten Vorgängen folgt, dass die hohe Alkalibindung in den silicastaubhaltigen Zementsteinen in erster Linie auf die calciumarmen CSH-Phasen der Silicastaubreaktion sowie die Alkaliaufnahme in dem Alkali-Kiesel-Gel zurückzuführen ist. Die Menge und die Beschaffenheit dieser Phasen regulieren den Alkalihaushalt in dem Zement insgesamt. Die vom Zementklinker gebildeten CSH-Phasen haben eine geringe Bedeutung für die Alkalibindung.

In allen silicastaubhaltigen Zementsteinen war nach der ersten schnellen Abnahme des gelösten Alkalianteils eine Freisetzung von Alkalien festzustellen. Nach den vorliegen-

den Ergebnissen ist dies auf die Umbildung des Alkali-Kiesel-Gels in CSH-Phasen zurückzuführen. Solange noch Gel in den Silicastaubpartikeln vorhanden ist, ist es bestrebt Calcium aufzunehmen. Dies führt nach [Wei 89] und [Roy 89] dazu, dass Calcium aus bereits gebildeten CSH-Phasen an das Gel abgegeben wird. Dabei wird die Calciumabgabe aus den CSH-Phasen durch deren untere Stabilitätsgrenze mit einem Ca/Si-Verhältnis von 0,9 begrenzt. Die Triebkraft für die Calciumabgabe bleibt so lange bestehen wie Alkali-Kiesel-Gel vorhanden ist. Dies kann zu einer „Kettenreaktion“ führen, infolge derer Calcium langsam durch den Phasensaum in das Gel diffundiert und mit diesem zu CSH-Phasen reagiert. Bei dieser Reaktion werden Alkalien freigesetzt. Die Umsetzung des Gels in stabile CSH-Phasen ist um so schneller erreicht, je geringer der Silicastaubanteil im Zement ist. Folglich steigt auch der gelöste Alkalianteil in silicastaubarmen Zementsteinen früher und stärker an als in silicastaubreichen.

#### **6.4 Metakaolinhaltiger Zementstein**

Metakaolin führt wie Silicastaub zu einer sehr schnellen Einbindung von Alkalien. Ebenso wie in den silicastaubhaltigen Zementsteinen nimmt auch hierin der in der Porenlösung gelöste Alkalianteil wieder zu. Wie die Untersuchung der Reaktionsprodukte des Metakaolins ergab, sind die Mechanismen, die zu der Alkalibindung führen, jedoch mit denen der Flugasche vergleichbar. Die Wirkung von Metakaolin auf den Alkalahaushalt lässt sich demnach wie folgt interpretieren:

Die Reaktion des Metakaolins setzt innerhalb der ersten zwei Tage der Hydratation ein. In dieser Phase ist der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt im Zement noch vergleichsweise gering. Die gelösten Kieselsäureanionen und Aluminate reagieren daher zunächst mit den Alkalien zu zeolithischen Verbindungen und der gelöste Alkalianteil sinkt. Im Gegensatz zu den flugaschehaltigen Zementsteinen ist davon auszugehen, dass die Umwandlung der Zeolithe in die stabilen Endglieder der Reaktion (CSH-/CAH-Phasen) nahezu vollständig abläuft, da

- das Verhältnis von  $\text{Ca(OH)}_2$ -Angebot zu Metakaolin (10 M.-% M) mehr als doppelt so hoch ist wie in dem untersuchten flugascheärmsten Zementstein (20 M.-% F).
- nach der Reaktion des Metakaolins das Zementsteingefüge noch sehr durchlässig ist und somit die Diffusion des Calciums nur wenig behindert wird.

Die Menge und die Bindungskapazität der gebildeten CSH-Phasen und CASH-Phasen (Strätlingit) sind zu gering, um die bei der Reaktion freigesetzten Alkalien aufzunehmen. Infolge dessen steigt der gelöste Alkalianteil nach der ersten Einbindung wieder an.

## 7 Zusammenfassung

Bei Verwendung alkaliempfindlicher Gesteinskörnungen kann eine ggf. auftretende schädigende Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) in Mörtel oder Beton vermieden werden, wenn – unter der Voraussetzung, dass keine Alkalizufuhr von Außen stattfindet - Zemente mit niedrigem wirksamen Alkaligehalt (NA-Zemente) eingesetzt werden. NA-Zemente sind in Deutschland in der DIN 1164 genormt und werden anhand ihres Gesamtalkaligehalts eingestuft. In Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen kann der wirksame Alkaligehalt jedoch in unterschiedlichem Maß von dem Gesamtalkaligehalt abweichen. Die Ursache liegt in der unterschiedlichen Löslichkeit der in den Zementbestandteilen enthaltenen Alkalien sowie der unterschiedlichen Alkaliaufnahme in den Reaktionsprodukten. Über das dynamische Zusammenwirken zwischen den Lösungs- und Bindungsvorgängen ist bisher wenig bekannt. Ziel der vorliegenden Untersuchungen war es, die Zusammenhänge zwischen dem in der Porenlösung gelösten Alkalianteil in hüttensand-, steinkohlenflugasche-, silicastaub- und metakaolinhaltigen Zementsteinen und den Reaktionen der darin enthaltenen Hauptbestandteile zu erarbeiten.

Hierzu wurde die Porenlösung unterschiedlich zusammengesetzter Zementsteine in Abhängigkeit von der Hydratationsdauer ausgepresst und auf ihren Alkaligehalt hin analysiert. Es wurden Zemente mit drei Hüttensanden, zwei Flugaschen, zwei Silicastäuben und einem Metakaolin hergestellt. Die Wirkung der Hauptbestandteile auf den gelösten Alkalianteil wurde in Kombination mit Klinkern mit unterschiedlichem Alkaligehalt bzw. in dotierten Zementsystemen analysiert. Parallel dazu wurde die Veränderung der Feststoffphase analysiert. Dabei war zu klären,

- welche Korrelation zwischen der Veränderung des gelösten Alkalianteils und dem Reaktionsfortschritt der Zementbestandteile besteht,
- in welcher Weise sich die Zusammensetzung der CSH-Phasen durch den Einsatz der Hüttensande und Puzzolane verändert,
- wie sich diese Veränderungen auf die Bindungskapazität für Alkalien auswirken,
- ob bei der Reaktion der verschiedenen Hauptbestandteile weitere alkalibindende Phasen gebildet werden.

Die Alkaliionenkonzentration in der Porenlösung der hüttensandhaltigen Zementsteine erreicht nach 28 Tagen ein konstantes Niveau. Dabei ist die Konzentration in der Porenlösung geringer als in den mit dem gleichen Klinker hergestellten Portlandzementsteinen. Bei einem Hüttensandgehalt von 20 M.-% des Zements ist die Abnahme der Konzentration jedoch geringer als es bei der aus der reduzierten Klinkermenge berechneten Verdün-

nung zu erwarten wäre. Erst bei höheren Hüttensandgehalten sinkt die Alkaliionenkonzentration der Porenlösung deutlich. Aus der Alkaliionenkonzentration wurde der in der Porenlösung gelöste Alkalianteil berechnet. Die Ergebnisse zeigen, dass bei hüttensandhaltigen Zementsteinen ein Teil der löslichen Alkalien aus den Hüttensanden stammt. Im Vergleich zum Klinker ist der Alkalibetrag des Hüttensands zur Porenlösung jedoch gering und nahezu unabhängig von dem Gesamtalkaligehalt des verwendeten Hüttensands.

Die Untersuchung der Feststoffphase ergab, dass die Alkalibindung in den hüttensandhaltigen Zementsteinen auf die Sorption von Alkalien in den CSH-Phasen beschränkt ist. Dabei weisen die CSH-Phasen in Zementsteinen mit einem Hüttensandgehalt von bis zu 40 M.-% ein ähnliches Ca/Si-Verhältnis und damit ähnliche sorptive Eigenschaften auf wie diejenigen des Portlandzementsteins. Die Abnahme des gelösten Alkalianteils in hüttensandhaltigen Zementsteinen ist damit nicht auf eine verstärkte Alkalibindung in den CSH-Phasen zurückzuführen, sondern in erster Linie auf den sinkenden Klinkeranteil im Zement.

Bis zu einem Alter von 28 Tagen ist der Einfluss von Flugasche auf den Alkalihaushalt der Porenlösung mit dem des Hüttensands vergleichbar. Bei weiterer Hydratation sinkt der in der Porenlösung gelöste Alkalianteil sukzessive und erreicht nach 180 Tagen ein konstantes Niveau. Durch die bei der puzzolanischen Reaktion gebildeten CSH-Phasen sinkt das mittlere Ca/Si-Verhältnis im Zementstein mit fortschreitender Hydrationsdauer. Dadurch steigt das Vermögen der CSH-Phasen Alkalien zu binden. Ferner können bei der Flugaschereaktion alkalihaltige Zeolithe als metastabile Zwischenprodukte gebildet werden. Die Bindungskapazität dieser Phasen gewinnt mit zunehmendem Flugascheanteil im Zement an Bedeutung. Die Dauerhaftigkeit der Alkalibindung in den Zeolithen ist jedoch schwer zu beurteilen. In Gegenwart von Calcium sind die Zeolithe nicht stabil, sondern werden in CSH- bzw. CAH-Phasen umgesetzt, die ihrerseits Alkalien aufnehmen können. Ob dieser Prozess zu einem Anstieg des gelösten Alkalianteils führt, hängt von der Menge und der Stöchiometrie der gebildeten Phasen ab.

Silicastaub reduziert den Alkaligehalt der Porenlösung sehr viel stärker als Hüttensand oder Steinkohlenflugasche. Die Alkalibindung setzt dabei bereits während der ersten zwei Tage der Hydratation ein. Verantwortlich hierfür ist in erster Linie die Reaktion des Silicastaubs mit den in der Porenlösung gelösten Alkalien. Dabei bildet sich zunächst ein Alkali-Kiesel-Gel, das im weiteren Verlauf der Hydratation in CSH-Phasen umgesetzt wird. Bei der Umsetzung des Gels werden Alkalien freigesetzt. Dies kann langfristig zu einem



Anstieg des in der Porenlösung gelösten Alkalianteils führen. Die Höhe der alkalibindenden Wirkung des Silicastaubs ist somit, insbesondere in Zementsteinen mit geringem Silicastaubgehalt, zeitlich begrenzt.

Der Einsatz von Metakaolin führt ähnlich wie Silicastaub zu einer sehr schnellen, über den Verdünnungseffekt hinausgehenden Abnahme des gelösten Alkalianteils. Auch hierbei ist nach der ersten Einbindung ein erneuter Anstieg des gelösten Alkalianteils festzustellen. Die Alkalibindung beruht in den metakaolinhaltigen Zementsteinen auf der Bildung alkalihaltiger Zeolithe. Nachfolgend werden diese Verbindungen in CSH-Phasen und Strätlingit umgewandelt. Aufgrund der im Vergleich zur Flugasche geringen Menge an Metakaolin reicht die Bindungskapazität der CSH-Phasen jedoch nicht aus, die bei der Umsetzung freigesetzten Alkalien aufzunehmen.

Unter den im Zementstein herrschenden Bedingungen ist die Bindung der Alkalien in den Reaktionsprodukten stabil. In allen Zementsteinen steigt die Alkaliaufnahme in den Reaktionsprodukten mit zunehmendem Alkaliangebot aus der Lösung. Bei einer Verringerung der Alkaliionenkonzentration der Porenlösung, z. B. bei einer Feuchteaufnahme des Betons oder bei einer Abnahme der Alkaliionenkonzentration infolge einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion, können die an den CSH-Phasen sorbierten Alkalien teilweise wieder freigesetzt werden. Die Untersuchungen an synthetisch hergestellten CSH-Phasen ergaben, dass die Ursache in der Ausbildung eines Gleichgewichts zwischen den in den CSH-Phasen sorbierten und den in der Porenlösung gelösten Alkalien liegt. Für eine zuverlässige Voraussage des wirksamen Alkalianteils muss daher das quantitative Bindungsvermögen der jeweiligen CSH-Phasen berücksichtigt werden. Für eine solche Berechnung ist es notwendig, die Bindungseigenschaften der Reaktionsprodukte sehr viel detaillierter zu untersuchen als es im Rahmen dieser Arbeit möglich war. Hierbei sind u. a. die CAH-Phasen zu berücksichtigen, über deren Bindungsvermögen bislang nur wenig bekannt ist.

## 8 Symbolverzeichnis

### Zementspezifische Nomenklatur:

A:	$\text{Al}_2\text{O}_3$
C:	$\text{CaO}$
H:	$\text{H}_2\text{O}$
M:	$\text{MgO}$
S:	$\text{SiO}_2$

### Bezeichnung der Zementhauptbestandteile

D:	Silicastaub
K:	Klinker
LL:	Kalksteinmehl
Q:	Metakaolin
S:	Hüttensandmehl
V:	Steinkohlenflugasche
Z:	Portlandzement

### Untersuchungsmethoden:

DTA:	Differenz Thermo Analyse
ESEM:	atmosphärisches Rasterelektronenmikroskop (engl.: Environmental Scanning Electron Microscope)
EPMA:	Mikrosondenanalyse (engl.: Electron Probe Microanalysis)
EDX:	Energiedispersive Röntgenspektrometrie (engl.: Electron Diffraction X-Ray Spectroscopy)
IC:	Ionenchromatographie
REM:	Rasterelektronenmikroskopie
TEM:	Transmissionselektronenmikroskopie
RFA:	Röntgenfluoreszenzanalyse
STA:	Simultan Thermo Analyse
TG:	Thermogravimetrie
WDX:	Wellenlängendispersive Röntgenspektrometrie (engl.: Wavelength-Dispersive X-Ray Spectroscopy)
XRD:	Röntgendiffraktometrie (engl. X-Ray Diffraction)

### Formelzeichen, Abkürzungen

$\alpha$	Hydratationsgrad	%
c	Konzentration	mmol/l mg/l
k	Klinkeranteil im Zement	
$m_{\text{CH}}$	Masse des Portlandits ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )	g
$m_{105}$	Masse nach Trocknung bei 105 °C	g
$m_{850}$	Masse nach Glühen bei 850 °C	g
n	Steigungsmaß	
$O_{\text{spez}}$	spezifische Oberfläche (Blaine)	$\text{cm}^2/\text{g}$
$\rho$	Dichte	$\text{g}/\text{cm}^3$
f	Flugascheanteil im Zement	
GV	Glühverlust	M.-%
h	Hüttensandanteil im Zement	
$\text{Na}_2\text{O}_{\text{Aqu}}$	Natriumäquivalent = $\text{Na}_2\text{O}$ [M.-%] + 0,658 $\text{K}_2\text{O}$ [M.-%]	M.-%
s	Silicastaubanteil im Zement	
TV	Trockenverlust	M.-%
w/s	Wasserfeststoffwert ( <u>w</u> ater/ <u>s</u> olid)	

$w/z$	Wasserzementwert	
$w_t$	Gesamtwassergehalt (total)	M.-%
$w_c$	chemisch gebundenes Wasser	M.-%
$w_c(\infty)$	chemisch gebundenes Wasser nach vollständiger Hydratation	M.-%
$w_f$	freies Wasser	M.-%
$x'$	Lageparameter (RRSB-Verteilung)	$\mu\text{m}$

## 9 Literatur

- [Ans 03] d'Anselme, A.: *Solubilité du sulfate de calcium hydrate dans les solutions de sel marin*. Bulletin de la Societe Chimique des Paris, Tome XXIX (1903), 372-374
- [Ara 00] Arano, N., Kawamura, M.: *Comparative consideration on the mechanism of ASR suppression due to different mineral admixtures*. 11<sup>th</sup> Intern. Conf. Alk. Aggr. Reac. Quebec, Juni 2000
- [Asa 86] Asakura, E., Murata, Y., Tateyashiki, H.: *The effect of soda and potash on expansion due to alkali-aggregate reaction*. Rev. 40<sup>th</sup> Gen. Meet. CAJ Techn. Sess., Tokyo 1986, 250-253
- [Bar 88] Barlow, D. F., Jackson, P. J.: *The release of alkalis from pulverised fuel-ashes and ground granulated blastfurnace slags in the presence of portland cements*. Cement and Concrete Research 18 (1988), Nr. 2, 235-248
- [Bar 81] Barneyback, R. S.: *Alkali-silica reaction in portland cement concrete*. Dissertation, Purdue University, 1983
- [Bha 78] Bhatti, M. S. Y., Greening, N. R.: *Interaction of alkalies with hydrating and hydrated calcium silicates*. Proc. 4<sup>th</sup> Int. Conf. on the Effects of Alkalies in Cement and Concrete, Purdue University, 5.-7. Juni, 1978
- [Bij 96] Bijen, J.: *Blast furnace slag cement for durable marine structures*. VNC/BetonPrisma, 's-Hertogenbosch (1996)
- [Ble 98] Bleszynski, R. F., Thomas, M. D. A.: *Microstructural studies of alkali-silica reaction in fly ash concrete immersed in alkaline solutions*. Advn. Cem. Bas. Mat. 7 (1998), 66-78
- [Bon 94] Bonen, D., Diamond, S.: *Interpretation of compositional patterns found by quantitative energy dispersive analysis for cement paste constituents*. J. Am. Ceram. Soc. 77 (1994), Nr. 7, 1875-1882
- [But 81] Buttler, F. G. Walker, E. J.: *Studies on the rate and extent of reaction between calcium hydroxide and pulverised fuel ash at 38 °C*. Proc. 5<sup>th</sup> Intern. Conf. Alkali-Aggregate Reaction, Kapstadt 1981, S252/38
- [Can 87] Canham, I., Page, C. L., Nixon, P. J.: *Aspects of the pore solution chemistry of blended cements related to the control of alkali silica reaction*. Cement and Concrete Research 17 (1987), 839-844
- [Cat 77] Catharin, P.: *Hydratationswärme und Festigkeitsentwicklung*. Zement und Beton 22 (1977), Nr. 4, 148-159
- [Cha 58] Charles, R. J.: *Static fatigue of glass. I*. J. Appl. Phys. 29 (1958), 1549-1553
- [Cha 91] Chatterji, E.: *On the relevance of expressed liquid analysis to the chemical processes occurring in a cement paste*. Cement and Concrete Research 21 (1991), 269-272

- [Cha 87] Chatterji, S., Thaulow, N., Jensen, A. D.: *Studies of alkali-silica reaction. Part IV: Effect of different alkali salt solutions on expansion*. Cement and Concrete Research 17 (1987), 777-783
- [Cha 86] Chatterji, S., Jensen, A. D., Thaulow, N., Christensen, P.: *Studies of alkali-silica reaction. Part 3: Mechanisms by which NaCl and Ca(OH)<sub>2</sub> affect the reaction*. Cement and Concrete Research 16 (1986), 246-234
- [Cha 79] Chatterji, S.: *The role of Ca(OH)<sub>2</sub> in the breakdown of portland cement concrete due to alkali-silica reaction*. Cement and Concrete Research 9 (1979), Nr. 2, 185-188
- [Cze 77] Czernin, W.: *Zementchemie für Bauingenieure*. 3. Aufl., Wiesbaden, Berlin, Bauverlag, 1977
- [Dem 80] Demoulian, E., Vernet, C., Hawthorn, F., Gourdin, P.: *Determination de la teneur en laitier dans les ciments par dissolutions selectives*. 7<sup>th</sup> Int. Congr. Chem. Cem., Paris (1980), Vol 2, III 151-156
- [Den 79] Dent Glasser, L. S.: *Osmotic pressure and the swelling of gels*. Cement and Concrete Research 9 (1979), Nr. 4, 515-517
- [Dia 96] Diamond, S.: *Alkali silica reactions – some paradoxes*. Proc. 10<sup>th</sup> Int. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete. 18.-23. August 1996 Melbourne, 3-14
- [Dia 89] Diamond, S.: *ASR – another look at mechanism*. Proc. 8<sup>th</sup> Int. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction, 17. – 20. Juli 1989 Kyoto, 83-94
- [Dia 83] Diamond, S.: *Effects of microsilica (silica fume) on pore solution chemistry of cement pastes*. Journal. Amer. Ceram. Soc. 66 (1983), Nr. 2, C82-C84
- [Dia 83a] Diamond, S.: *Alkali reactions in concrete-pore solution effects*. Proc. 6th International Conference „Alkalis in Concrete – Research and Practice“, Copenhagen, 22.-25. Juni 1983 (Hrsg. G. M. Idorn, S. Rostam), 155-166
- [Dia 81] Diamond, S.: *Effects of two danish flyashes on alkali content of pore solutions of cement-fly-ash pastes*. Cement and Concrete Research 11 (1981), Nr. 3, 383-394
- [Dia 81a] Diamond, S., Lopez-Flores, F.: *Comparative studies of the effects of lignitic an bituminous fly ashes in hydrated cement systems*. Proc. MRS Symp.: Effects of Flyasch Incorporation in Cement and Concrete, S. Diamond (Hrsg.), Pennsylvania, 1981, 112-123
- [Duc 00] Duchesne, J., Bérubé, M. A.: *Long term effectiveness of supplementary cementing materials against ASR*. 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Quebec 2000, 613-622
- [Duc 95] Duchesne, J., Reardon, E. J.: *Measurement and prediction of portlandite solubility in alkali solutions*. Cement and Concrete Research 25 (1995), Nr. 5, 1043-1053
- [Duc 94b] Duchesne, J., Bérubé, M. A.: *Available alkalies form supplementary cementing materials*. ACI Mat. Journ. 91 (1994), Nr. 3, 289-298

- [Duc 94] Duchesne, J, Bérubé, M. A.: *Evaluation of the validity of the pore solution expression method from hardened cement pastes and mortars*. Cement and Concrete Research 24 (1994), Nr. 3, 456-462
- [Dur 90] Durand, B., Soles, J. A.: *Alkali-silica reaction: the relation between pore solution characteristics and expansion test results*. Cement and Concrete Research 20 (1990), Nr. 3, 419-428
- [Fam 02] Famy, C., Scrivener, K. L., Atkinson, A., Brough, A. R.: *Effects of an early or a late treatment on the microstructure and composition of inner C-S-H products of Portland cement mortars*. Cement and Concrete Research 32 (2002), S. 269-278
- [Fau 99] Faucon, P., Petit, J. C., Charpentier, T., Jacquinet, J. F., Adenot, F.: *Silicon substitution for aluminum in calcium silicate hydrates*. J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999), Nr. 5, 1307-1312
- [Fra 90] Fraay, A. L. A.: *Fly ash as a pozzolan in concrete*. Diss Universität Delft (1990).
- [Fra 49] Fratini, N.: *Löslichkeit von Kalziumhydroxid in Gegenwart von Kalium und Natriumhydroxid*. Annali di Chimica 39 (1949), 616-620
- [Geb 81] Gebauer, J.: *Alkalis in clinker: influence on cement and concrete properties*. Proc. 5th Int. Conf. On Alkali-Aggregate-Reaction, Kapstadt, 30. März-3. April 1981, S525/4
- [Gla 92] Glasser, F. P.: *Coexisting solids and aqueous phase in portland cement*. RILEM Proc. 16 (1992), (Ed. A. Nonat & J. C. Mutin), E & FN Spon, London
- [Gla 88] Glasser, F. P., Luke, K., Angus, M. J.: *Modification of cement pore fluid compositions by pozzolanic additives*. Cement and Concrete Research 18 (1988), 165-178
- [Gla 85] Glasser, F. P., Marr, J.: *The alkali binding potential of OPC and blended cements*. Il Cemento 2 (1985), 85-94
- [Gla 84] Glasser, F. P., Marr, J.: *The effect of mineral additives on the composition of cement pore fluids*. British Ceramic Proceedings 35 (1984), 419-429
- [Glu 80] Glukhovskiy, V. D., Rostovskaja, G. S., Rumyna, G. V.: *High strength slag-alkaline cements*. 7<sup>th</sup> Int. Congr. Chem. Cem., Paris 1980, Vol III, V-164-168
- [Gon 96] Goñi, S., Lorenzo, M. P., Guerrero, A., Hernández, M. S.: *Calcium hydroxide saturation factors in the pore solution of hydrated portland cement fly ash pastes*. J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996), Nr. 4, 1041-1046
- [Gru 01] Gruber, K. A., Ramlochan, T., Boddy, A., Hooton, R. D., Thomas, M. D. A.: *Increasing concrete durability with high-reactive metakaolin*. Cement and Concrete Research 23 (2001), 479-484
- [Gun 83] Gunkel, P.: *Die Zusammensetzung den flüssigen Phase erstarrender und erhärtender Zemente*. In: Beton-Informationen 23 (1983), Nr.1, 3-8

- [Har 86] Harrison, A. M., Winter, N. B.: *An examination of some pure and composite portland cement pastes using scanning electron microscopy with X-ray analytical capability*. Proc. 8<sup>th</sup> Intern. Congr. Chem. Cem., Rio de Janeiro, 22/29.09-1986, Vol. 4, 170-175
- [Hae 95] Härdtl, R.: *Veränderung des Betongefüges durch die Wirkung von Steinkohlenflugasche und ihr Einfluss auf die Betoneigenschaften*. Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton, Berlin, Beuth-Verlag, (1995), Nr. 448
- [Hon 02] Hong, S.-Y., Glasser, F. P.: *Alkali Sorption by C-S-H and C-A-S-H gels. Part II: Role of alumina*. Cement and Concrete Research 32 (2002), 1101-1111
- [Hon 99] Hong, S.-Y., Glasser, F. P.: *Alkali binding in cement pastes. Part I: The C-S-H phase*. Cement and Concrete Research 29 (1999), 1893-1903
- [htt 03] <http://www.abdn.ac.uk/~che543/cement/dcc/dcms/index.html>
- [Iwa 01] Iwaida, T., Nagasaki, S., Tanaka, S., Yaita, T.: *Sorption of alkaline metal ions onto C-S-H (Calcium Silicate Hydrated Phases)*. Cement Science and Concrete Technology (2001), Nr. 55, 21-25
- [Jon 92] Jones, T. R., Walters, G. V., Kostuch, J. A.: *Role of metakaolin in suppressing ASR in concrete containing reactive aggregate and exposed to NaCl solution*. Proc. 9<sup>th</sup> Int. Conf. on Alk. Aggr. React. Concr., London 1992, 485-497
- [Kaw 98] Kawamura, M., Arano, N., Terashima, T.: *Composition of ASR gels and expansion of mortars*. Materials Science of Concrete: The Sidney Diamond Symposium. Hrsg: M. Cohen, S. Mindess, J. Skalny, Am. Ceram. Soc. 30.08-3.09. 1998, Honolulu, Hawaii, 261-276
- [Kaw 98a] Kawamura, M., Arano, N., Terashima, T.: *Mechanisms of the suppression of ASR expansion by fly ash by the view of gel composition*. Materials Science of Concrete: The Sidney Diamond Symposium. Hrsg: M. Cohen, S. Mindess, J. Skalny, Am. Ceram. Soc. 30.08-3.09. 1998, Honolulu, Hawaii, 276-284
- [Kaw 88] Kawamura, M., Takemoto, K.: *Correlation between pore solution composition and alkali silica expansion in mortars containing various fly ashes and blastfurnace slags*. International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete 1 (1988), Nr. 4, 215-223
- [Kje 98] Kjellsen, K. O., Helsing Atlissi, E.: *X-ray microanalysis of hydrated cement: Are the analyses total related to porosity?* Cement and Concrete Research 28 (1998), 161-165
- [Kol 86] Kollek, J. J., Varma, S. P., Zaris, C.: *Measurement of OH concentration of pore fluids and expansion due to alkali-silica reaction in composite cement mortars*. In: 8<sup>th</sup> Int. Congr. Chem. Cem. 22.-27. September 1986, Rio de Janeiro, 183-189
- [Kri 90] Krivenko, P.: *Alkaline cements*. Proc. 9<sup>th</sup> Int. Congr. Chem. Cem., Neu Delhi (1992), Vol 4, 482-488

- [Lac 97] Lachowski, E. E., Glasser, F. P., Kindness, A., Luke, K.: *Compositional development (solid and aqueous phase) in aged slag and fly ash blended cement pastes – effect of blends or additions of combustion ash, silica fume or rice husk ash*. Proc. 10<sup>th</sup> Int. Congr. Chem. Cem., Göteborg (1997) Vol. 3, 3ii091
- [Lar 90] Larbi, J. A., Fraay, A. L. A., Bijen, J. M.: *The chemistry of the pore fluid of silica fume blended cement systems*. Cement and Concrete Research 20 (1990), Nr.4, 506-516
- [Lee 89] Lee, C.: *Active alkalis in cement-fly ash paste*. In: International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Kyoto 1989, 223-228
- [Li 85] Li, S., Roy, D. M., Kumar, A.: *Quantitative determination of pozzolanas in hydrated Systems*. Cement and Concrete Research 15 (1985), 1079-1086
- [Loc 00] Locher, F. W.: *Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung*. Verlag Bau und Technik, Düsseldorf, ISBN 3-7640-0400-2, 2000
- [Loc 83] Locher, F. W., Richartz, W., Sprung, S., Rechenberg, W.: *Erstarren von Zement. Teil IV: Einfluss der Lösungszusammensetzung*. Zement-Kalk-Gips 36 (1983), Nr. 4, 224-231
- [Log 98] Lognot, I., Klur, I., Nonat, A.: *NMR and infrared spectroscopies of C-S-H and Al-substituted C-S-H synthesised in alkaline solutions*. 2<sup>nd</sup> Int. Conf. NMR Spectr. Cem. Bas. Mat., Berlin 1998, 189-196
- [Lon 73] Longuet, P., Burglen, L., Zelwer, A.: *La phase liquide du ciment hydraté*. Revue des Matériaux de Construction 676 (1973), 35-41
- [Lon 76] Longuet, P.: *La protection des armatures dans le béton armé élaboré avec des ciments des laitier*. Silicates Industriels 1976, 7/8, 321-328
- [Luk 88] Luke, K., Glasser, F. P.: *Selective dissolution of hydrated blast furnace slag cements*. Cement and Concrete Research 17 (1987), Nr. 2, 273-282
- [Luk 88a] Luke, K., Glasser, F. P.: *Internal chemical evolution of the constitution of blended cements*. Cement and Concrete Research 18 (1988), Nr. 4, 495-502
- [Lum 96] Lumley, J. S., Gollop, R. S., Moir, G. K., Taylor, H. F. W.: *Degrees of reaction of the slag in some blends with portland cements*. Cement and Concrete Research 26 (1996), Nr. 1, 139-151
- [Mac 88] Macphee, D. E., Lachowski, E. E., Glasser, F. P.: *Polymerization effects in C-S-H for portland cement hydration*. Advances in Cement Research 1 (1988), Nr. 3, 131-137
- [Mal 86] Malolepszy, J.: *Activation of synthetic mellilite slags by alkalies*. Proc. 8<sup>th</sup> Int. Conf. Chem. Cem., Rio de Janeiro, 1986 Vol. IV, 104-107
- [Mar 02] Marchuk, V.: *Dispergierbarkeit der Silicastaub-Suspension*. 41. DAfStb-Kolloquium des DAfStb, Düsseldorf, 11.-12. Juli 2002, Verein Deutscher Zementwerke e. V. (Hrsg.)



- [Mar 00] Marusin, L. S., Shotwell, L. B.: *Alkali-silica reaction in concrete caused by densified silica fume lumps: a case study*. Cem., Concr. and Aggr., 22 (2000), Nr. 2, 90-94
- [Mar 88] Marsh, B. K., Day, R. L.: *Pozzolanic and cementitious reactions of fly ash in blended cement pastes*. Cement and Concrete Research 18 (1988), Nr. 2, 301-310
- [Meg 56] Megaw, H. D., Kelsey, C. H.: *Crystal structure of tobermorite*. Nature 177 (1956), 390-391
- [Men 96] Meng, B., Wiens, U.: *Einfluss von Puzzolanen als Betonzusatzstoff auf die Alkalität der Porenlösung*. Freiburg : AEDIFICATIO, 1996. Werkstoffwissenschaften und Bausanierung. Berichtsband zum vierten Internationalen Kolloquium, Band III, 1655-1669
- [Nis 89] Nishizaki, I., Katawaki, K.: *The characterization of ADR products and alkalies in cement paste*. Proc. 8<sup>th</sup> Int. Conf. Alk. Aggr. React in Concr. Kyoto 1989, 549-554
- [Nix 87] Nixon, P., Page, C.: *Pore solution chemistry and alkali aggregate reaction*. Proc. Int. Conference „Concrete Durability“, Ed.: Katherine and Bryant Mather, Atlanta (1987), ACI SP-100, Vol. 2. 239-248
- [Nix 86] Nixon, P., Page, C., Bollinghaus, R., Canham, I.: *The effect of a PFA with a high total alkali content on pore solution composition and alkali silica reaction*. Mag. of Concrete Research 38 (1986), Nr. 134, 30-35
- [Noc 99] Nocun-Wczelik, W.: *Effect of Na and Al on the phase composition and morphology of autoclaved calcium silicate hydrates*. Cement and Concrete Research 29 (1999), 1759-1767
- [Odl 82] Odler, I., Stassinopoulos, E.N.: *Über die Zusammensetzung der Porenflüssigkeit hydratisierter Zementpasten*. TIZ-Fachberichte 106 (1982), Nr. 6, 394-401
- [Oka 88] Okada, K., Yoshikawa, T., Himeno, M.: *Effects of admixtures and alkali compounds on alkali aggregate reaction*. Int. Journ. of Cement Composites and Lightweight Concrete 10 (1988), Nr. 4, 205-208
- [Ole 98] Olek, J., Wilkins, A.: *Role of high-reactivity metakaolin and silica fume in controlling the effects of ASR in concrete*. Mat. Sc. of Concr. Spec. Vol.: The Sidney Diamond Symp. Westerville, 1998, 447-454
- [Ong 90] Ong, S.: *Study of effects of LiOH, NaOH, and KOH on alkali silica reaction*. Thesis, Purdue University 1990
- [Pag 83] Page, C. L., Vennesland, Ø.: *Pore solution composition and chloride binding capacity of silica fume cement pastes*. Materials and Structures 16 (1983), Nr. 19, 19-25
- [Pen 83] Penko, M.: *Some early hydration processes in cement paste as monitored by liquid phase composition measurements*. Dissertation Purdue University (1983)

- [Pet 92] Peterson, K.: *Effects of silica fume on on alkali-silica expansion in mortar specimens*. Cement and Concrete Research 22 (1992), Nr. 1, 15-22
- [Pik 55] Pike, R. G., Hubbard, D., Newman, E. S.: *Mechanisms of alkali aggregate reaction*. Journ. ACI 27 (1955), Nr. 1, 13-34
- [Poi 83] Poitevin, P., Regourd, M.: Annales de l'ITBTP. Serie Materiaux 59 (1983), 110-140
- [Pol 68] Pollit, H. W. W., Brown, A. W.: *The distribution of alkalis in portland cement clinker*. In: Proc. of the 5<sup>th</sup> International Symposium on the Chemistry of Cement (Tokyo 1968), 4 vols; Cement Association of Japan, Tokyo 1969, Vol. 1, 322-333
- [Pow 55] Powers, T. C., Steinour, H. H.: *An investigation of some published researches on the alkali-aggregate reaction. Part 2: a hypothesis concerning safe and unsafe reactions with reactive silica concrete*. Journ. Am. Concr. Inst. 26 (1955), Nr. 8, 785-811
- [Qin 95] Qinghan, B., Nishibayashi, S., Xuequan, W., Yoshino, A., Hong, Z., Tiecheng, W., Mingshu, T.: *Preliminary study of effect of  $\text{LiNO}_2$  on expansion of mortars subjected to alkali-silica reaction*. Cement and Concrete Research 25 (1995), Nr. 8, 1647-1654
- [Rod 89] Rodger, S. A., Groves, G. W.: *Electron microscopy study of ordinary portland cement and ordinary portland cement-pulverised fuel ash blended pastes*. J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989), Nr. 6, 1037-1039
- [Ram 00] Ramlochan, T., Thomas, M., Gruber, K. A.: *The effect of metakaolin on alkali-silica reaction in concrete*. Cement and Concrete Research 30 (2000), 339-344
- [Rau 83] Rau, G., Aitcin, P.-C.: *Different types of condensed silica fume*. Quebec Canada: Les Editions des l'Universite des Sherbrooke 1983, In: Condensed Silica Fume, 1983, 9-14
- [Ray 82] Rayment, P. L.: *The effect of pulverised fuel ash on the C/S molar ratio and alkali content of calcium silicate hydrates in cement*. Cement and Concrete Research 12 (1982), 133-140
- [Rec 83] Rechenberg, W., Sprung, S.: *Composition of the solution in the hydration of cement*. Cement and Concrete Research, Vol. 13 (1983), 119-126
- [Ren 97] Rennemann, F.: *Untersuchung zur Protonenmobilität in synthetischen Hydrotalkiten*  $[\text{Me}_{1-x}^{2+}\text{Me}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}_{x-r}^{r-}\text{nH}_2\text{O}]^{x-}$ . Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Hannover, Dez. 1997
- [Ric 02] Richardson, I. G., Biernacki, J. J., Stutzman, P. E., Bentz, D. P.: *Stoichiometry of slag hydration with calcium hydroxide*. J. Am. Ceram. Soc. 85 (2002), Nr. 4, 947-953
- [Ric 99] Richardson, I. G.: *The nature of C-S-H in hardened cements*. Cement and Concrete Research 29 (1999), Nr. 8, 1131-1147

- [Ric 94] Richardson, I. G., Brough, A. R., Groves, G. W., Dobson, C. M.: *The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase*. Cement and Concrete Research 24 (1994), Nr. 5, 813-829
- [Ric 93] Richardson, I. G., Brough, A. R., Brydson, R., Groves, G. W., Dobson, C. M.: *Location of Aluminum in substituted calcium silicate hydrate (C-S-H) Gels as determined by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR and EELS*. J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993), Nr. 9, 2285-2288
- [Ric 86] Richartz, W.: *Einfluss des  $\text{K}_2\text{O}$ -Gehaltes und des Sulfatisierungsgrads auf Erstarren und Erhärten des Zements*. Zement-Kalk-Gips International 39 (1986), Nr. 12, 678-687
- [Roe 91] Rösler, H. J.: *Lehrbuch der Mineralogie*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1991
- [Roy 93] Roy, D. M., Luke, K., Diamond, S.: *Characterization of fly ash and its reaction in concrete*. Mat. Res. Symp. Proc. 43 (1985), 3-20
- [Sak 89] Sakaguchi, Y., Takakura, M., Kitagawa, A., Takahiro, H., Fuminori, T.: *The inhibiting effect of lithium compounds on alkali-silica reaction*. Proc. 8<sup>th</sup> Int. Conf. Alk. Aggr. React. in Conc. Kyoto 1989, 229-234
- [Sch 90] Schießl, P.: *Wirkung von Steinkohlenflugaschen in Beton*. Beton 40 (1990), Nr. 12, 519-523
- [Sch 96] Schießl, P., Meng, B.: *Grenzen der Anwendbarkeit von Puzzolanen im Beton, Forschungsbericht*, Aachen: Institut für Bauforschung, 1996, Forschungsbericht Nr. F 405,
- [Sch 77] Scholze, H.: *Glas – Natur, Struktur und Eigenschaften*. 2. Aufl. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (1977)
- [Scr 92] Scrivener, K. L.: *The effect of heat treatment on inner product CSH*. Cement and Concrete Research 22 (1992), 1224-1226
- [Sha 94] Shayan, A. Quick, G. W., Lancucki, C. J.: *Reaction of silica fume and alkali in steam cured concrete*. Proc. 16<sup>th</sup> Int. Conf. on Cem. Microsc., Richmond, Virginia, 399-410
- [She 02] Shehata, M. H., Thomas, M. D. A.: *Use of ternary blends containing silica fume and fly ash to suppress expansion due to alkali-silica reaction in concrete*. Cement and Concrete Research 32 (2002), 341-349
- [She 99] Shehata, M. H., Thomas, M. D. A.: *The effects of fly ash composition on the chemistry of pore solution in hydrated cement pastes*. Cement and Concrete Research 29 (1999), 1915-1920
- [Sib 00] Sibbick, R. G., Nixon, P. J.: *Investigation into the effects of metakaolin as a cement replacement material in ASR reactive concrete*. Proc. 11<sup>th</sup> Int. Conf. Alk. Aggr. React. in Conc. Quebec 1990, 763-772

- [Sie 01] Siebel, E., Bokern, J., Sylla, H.-M.: *Entwicklung neuer NA-Zemente auf Basis von Zementen mit Hüttensand als Hauptbestandteil - Teil 1*. Beton 51 (2001), Nr. 12, 693-697
- [Sie 02] Siebel, E., Bokern, J., Sylla, H.-M.: *Entwicklung neuer NA-Zemente auf Basis von Zementen mit Hüttensand als Hauptbestandteil - Teil 2*. Beton 52 (2002), Nr. 1, 47-50
- [Sil 86] Silsbee, M., Malek, R. I. A., Roy, D. M.: *Composition of pore fluids extruded from slag-cement pastes*. 8th Int. Congress Chem. Cement, Rio de Janeiro (1986), Vol 4, 263-269
- [Ska 81] Skalny, J., Klemm, W. A.: *Alkalis in clinker: origin, chemistry, effects*. In: Proc. of the 5<sup>th</sup> International Conference on Alkali-Aggregate-Reaction, Kapstadt 30. März – 3. April 1981
- [Smo 74] Smolczyk, H. G.: *Slag cements and alkali reactive aggregates*. 4<sup>th</sup> Int. Conf. Chem. Cem., Moskau, September 1974, Vol III, 3-13
- [Spr 98] Sprung, S., Sylla, H.-M.: *Ablauf der Alkali/Kieselsäure-Reaktion im Beton bei unterschiedlichen Zuschlaggesteinen*. Zement-Kalk-Gips 51 (1998), Nr. 6, 334-345
- [Spr 73] Sprung, S.: *Einfluss von Zement und Zusätzen auf die Alkalireaktion*. In: Vorbeugende Maßnahmen gegen die Alkalireaktion im Beton (Hamburg 20.02.1973) / Verein Deutscher Zementwerke, VDZ (Hrsg.) – Düsseldorf: Beton-Verl., 1973 (Schriftenreihe der Zementindustrie 40)
- [Sta 89] Stade, H.: *On the reaction of C-S-H (di, Poly) with alkali hydroxides*. Cement and Concrete Research 19 (1989), Nr. 5, 802-810
- [Sta 92] Stark, D. C.: *Lithium salt admixtures – an alternative method to prevent expansive alkali-silica reactivity*. Proc. 9<sup>th</sup> Int. Conf. Alk. Aggr. React. in Conc. London 1989, 1017-1025
- [Str 87] Struble, L. J.: *The influence of cement pore solution on alkali-silica reaction*. PhD-Thesis, Purdue University 1987
- [Tay 87] Taylor, H. F. W.: *A method for predicting alkali ion concentration in cement pore solutions*. Advances in Cement Research 1 (1987), Nr. 1, 5-16
- [Tay 86] Taylor, H. F. W.: *Proposed structure for calcium silicate hydrate gel*. J. Am. Ceram. Soc. 69 (1986), Nr. 6, 464-467
- [Tay 86a] Taylor, H. F. W.: *Chemistry of cement hydration*. 8<sup>th</sup> Int. Congr. Chem. Cem., Rio des Janeiro, Vol. 1, S. 82-110
- [Tay 85] Taylor, H. F. W., Mohan, K., Moir, G. K.: *Analytical study of pure and extended portland cement pastes – I: Pure portland cement pastes*. J. Am. Ceram. Soc. 68 (1985), Nr. 12, 681-685
- [Tay 85a] Taylor, H. F. W., Mohan, K., Moir, G. K.: *Analytical study of pure and extended portland cement pastes – II: Fly ash and slag cement pastes*. J. Am. Ceram. Soc. 68 (1985), Nr. 12, 685-690

- [Tay 84] Taylor, H. F. W., Newbury, D. E.: *Calcium hydroxide distribution and calcium silicate hydrate composition in tricalcium silicate and  $\beta$ -dicalcium silicate pastes*. Cement and Concrete Research, 14 (1984), 93-103
- [Tho 99] Thomas, M. D. A., Shehata, M. H., Shasiprakash, S. G., Hopkins, D. S., Cail, K.: *Use of ternary cementitious systems containing silica fume and fly ash in concrete*. Cement and Concrete Research 29 (1999), 1207-1214
- [Tho 98] Thomas, M. D. A.: *The role of calcium in alkali-silica reaction*. Materials Science of Concrete: The Sidney Diamond Symposium. Hrsg: M. Cohen, S. Mindess, J. Skalny, Am. Ceram. Soc. 30.08-3.09. 1998, Honolulu, Hawaii, 325-338
- [Tho 98a] Thomas, M. D. A., Innis, F. A.: *Effect of slag on expansion due to alkali-aggregate reaction in concrete*. ACI Materials Journal 95 (1998), Nr. 6, 716-724
- [Tho 96] Thomas, M. D. A.: *Review of the effect of fly ash and slag on alkali-aggregate reaction in concrete*. BRE: Literature Review, Garston 1996
- [Tho 91] Thomas, M. D. A., Nixon, P. J., Pettifer, K.: *The effect of pulverised-fuel ash with a high total alkali content on alkali-silica reaction in concrete containing natural UK aggregate*. Durability of Concrete – 2<sup>nd</sup> Int. Conf., Montreal, Canada 1991 Vol 2, ACI SP-126-52, 919-940
- [Uch 89] Uchikawa, H., Uchida, S., Hanhara, S.: *Relationship between structure and penetrability of Na ions in hardened blended cement past, mortar and concrete*. Proc. 8<sup>th</sup> International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Kyoto 1989, 121-128
- [Uch 87] Uchikawa, H., Uchida, S., Ogawa, K.: *Influence of character of blending component on the diffusion of Na and Cl ions in hardened blended cement paste*. J. Res. Onoda Cem. Co (1987), 39, Nr. 116, 7-18
- [Uch 86] Uchikawa, H., Uchida, S.: *Effect of character of glass phase in blending components on their reactivity in calcium-hydroxide mixture*. Rio de Janeiro: Sindicato Nacional da Industria do Cimento, 1986. - Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Brasilien, 22/29.09-1986, Volume 4, 245-250
- [VDZ 03] Verein Deutscher Zementwerke (Hrsg.): *Tätigkeitsbericht 2001-2003*, Düsseldorf: VDZ, 2003
- [VDZ 01] Verein Deutscher Zementwerke (Hrsg.): *Tätigkeitsbericht 1999-2001*. - Düsseldorf: VDZ, 2001
- [VDZ 00] Verein Deutscher Zementwerke (Hrsg.): *Zement-Taschenbuch 2000*. - 49. Ausg. - Düsseldorf: Verl. Bau + Technik, 2000. - ISBN 3-7640-0399-5
- [VDZ 02] Verein Deutscher Zementwerke (Hrsg.): *Zement-Taschenbuch 2002*. - 50. Ausg. - Düsseldorf: Verl. Bau + Technik, 2002. - ISBN 3-7640-427-4

- [Via 99] Viallis, H., Faucon, P., Petit, J.-C., Nonat, A.: *Interaction between salts (NaCl, CsCl) and calcium silicate hydrates (C-S-H)*. J. Phys. Chem. 103 1999, Nr. 25, 5212-219
- [Vie 97] Viehland, D., Li, J.-F., Yuan, L.-J., Xu, Z., Cong, X. D., Kirkpatrick, R. J.: *Structural studies of Jennite an 1,4 nm Tobermorite: disordered layering along the [100] of Jennite*. J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997); Nr. 12, 3021-3028
- [Vie 96] Viehland, D., Li, J.-F., Yuan, L.-J., Xu, Z.: *Mesostructure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gels in portland cement paste: short-range ordering, nanocrystallinity, and local compositional order*. J. Am. Ceram. Soc., 79 (1996), Nr. 7, 1731-1744
- [Wan 00] Wang, S. D.: *The role of sodium during the hydration of alkali-activated slag*. Advances in Cement Research, 12 (2000), Nr. 2, 65-69
- [Wan 95] Wang, S. D., Scrivener, K. L.: *Hydration products of alkali activated slag cements*. Cement and Concrete Research 25 (1995), Nr. 3, 561-571
- [Wan 91] Wang, H., Gillot, J. E.: *Mechanism of alkali-silica reaction and the significance of calcium hydroxide*. Cement and Concrete Research 21 (1991), Nr. 4, 647-654
- [Wei 89] Wei, X., Glasser, F. P.: *The role of microsilica in the alkali-aggregate reaction*. Advances in Cement Research 2 (1989), Nr. 8, 159-169

## **10 Liste der zitierten Normen und Richtlinien**

ASTM C114 : 1997-3 *Standard test methods for chemical analysis of hydraulic cement.*

ASTM C311 – 1997-3 *Standard test methods for sampling and testing fly ash or natural pozzolans for use as a mineral admixture in portland-cement concrete.*

BS 6699 :1992 *British standard specification for ground granulated blastfurnace slag for use with portland cement*

DIN EN 196-1 : 1995-05. *Prüfverfahren für Zement : Teil 1: Bestimmung der Festigkeit.*

DIN V ENV 196-4 : 1993-11. *Prüfverfahren für Zement. Teil 4 Quantitative Bestimmung der Bestandteile.*

DIN EN 197-1 : 2001-02. Zement : *Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitäts-kriterien von Normalzement.*

DIN EN 450 : 1995-01. *Flugasche für Beton - Teil 1: Definitionen, Anforderungen und Güteüberwachung.*

DIN 1164-1 : 1994 – 1 Zement – Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen

TGL 28 104/17 : 1989 – 4 *Zemente, Zuschlagstoffe, Füllerezsätze – Bestimmung der Alkalien*

DAfStb-Richtlinie – *Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion in Beton.* Deutscher Ausschuß für Stahlbeton (Hrsg.), Berlin , Beuth 2001

## **1 Anhang**

Anhang A – Tafeln

Anhang B – Bilder





## Anhang

## Anhang A – Tafeln

Tafel A 1: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Ausgangsstoffe (GV-haltige Werte)

		Ausgangsstoff																							
		K1	K2	Z3	S1	S2	S3	V1	V2	D1	D2*	Q													
Chemische Zusammensetzung	SiO <sub>2</sub>	21,05	20,69	20,00	34,60	30,37	38,52	47,22	48,20	89,52	93,35	51,80													
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,99	5,64	4,84	12,05	16,10	9,49	30,83	26,86	0,43	0,86	42,07													
	TiO <sub>2</sub>	0,30	0,23	0,36	0,62	1,14	0,97	1,56	1,02	0,10	0,10	0,11													
	P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12	0,08	0,06	0,01	0,02	0,02	0,66	0,12	0,02	0,02	0,08													
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,88	3,17	3,14	0,58	1,25	1,60	8,00	10,15	3,87	0,70	0,81													
	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	0,04	0,04	0,28	0,40	1,24	0,10	0,19	0,28	0,10	0,03													
	CaO	65,83	66,15	63,00	42,58	38,02	36,79	4,39	4,59	1,30	0,63	0,18													
	MgO	1,54	1,47	1,59	7,54	10,25	8,49	1,36	2,48	1,03	0,66	0,37													
	SO <sub>3</sub>	0,88	0,91	3,21	0,01	0,53	0,01	0,31	0,70	0,04	0,07	0,02													
	K <sub>2</sub> O	0,95	1,22	0,78	0,38	0,39	1,25	1,65	3,68	0,38	0,80	2,15													
	Na <sub>2</sub> O	0,14	0,19	0,64	0,29	0,41	0,41	0,60	0,58	0,49	0,27	0,19													
	Na <sub>2</sub> O <sub>Aqu</sub>	0,77	0,99	1,15	0,54	0,67	1,23	1,69	3,00	0,74	0,79	1,60													
	S <sup>2-</sup>					1,23	1,03	1,08																	
Glühverlust	CO <sub>2</sub>	0,10	0,07	1,42	0,27	0,30	0,55	0,04	0,18		0,05	0,11													
	H <sub>2</sub> O	0,15	0,13	0,91	0,18	0,31	0,12	0,23	0,42		1,42	2,08													
	C							3,02	0,82		0,95														
Klinkerphasen (Bogue)	C <sub>3</sub> S <sup>1</sup>	63,8	69,8																						
	C <sub>2</sub> S <sup>1</sup>	12,4	6,8																						
	C <sub>3</sub> A <sup>1</sup>	11,0	9,6																						
	C <sub>4</sub> A <sup>1</sup>	8,8	9,7																						
1. Zusammensetzung der getrockneten Slurry (Feststoff + Lösung)													1. Phasenberechnung nach Bogue												

\* Zusammensetzung der getrockneten Slurry (Feststoff + Lösung) <sup>1</sup> Phasenberechnung nach Bogue

Tafel A 2: Physikalische Eigenschaften einiger Ausgangsstoffe

Ausgangs- stoff	Eigenschaft			
	$\rho$	$x'$	$n$	$O_{\text{spez}}$
	g / cm <sup>3</sup>	$\mu\text{m}$		cm <sup>2</sup> / g
K1	3,19	12,49	0,83	3700
K2	3,18	13,27	0,89	3690
S1	2,90	17,26	0,75	3490
S2	2,90	14,75	0,90	3520
S3	2,90	18,20	0,72	3460
V1	2,25	30,22	0,74	3890
V2	2,32	32,65	0,72	3040

Tafel A 3: Aus dem unlöslichen Rückstand berechnete Zusammensetzung des Flugasche-  
glases bzw. des granulierten Flugascheglasses (GV-haltige Werte)

Oxid [M.-%]	V1	V2	Gran. Glas
SiO <sub>2</sub>	55,70	49,20	55,83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,63	21,92	26,49
TiO <sub>2</sub>	1,34	0,93	1,10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,00	0,12	0,07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,32	11,96	4,97
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,14	0,26	0,07
CaO	6,52	6,61	7,26
MgO	1,83	3,13	1,19
SO <sub>3</sub>	0,47	0,85	0,19
K <sub>2</sub> O	2,22	4,24	1,9
Na <sub>2</sub> O	0,84	0,77	0,79
Na <sub>2</sub> O <sub>aqu</sub>	2,30	3,56	2,04
Glasanteil	68,65	81,09	

Tafel A 4: Druckfestigkeiten der im Labormaßstab hergestellten Zemente nach DIN 196-1

Zement	Druckfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]				
	Alter [d]				
	2	7	14	28	91
Z1	29,5	43,7	49,7	51,9	58,8
K1-S1-20	23,6	41,6	51,8	58,0	65,5
K1-S1-40	16,5	31,7	45,0	53,1	57,0
K1-S1-80	10,2	28,8	36,5	42,1	49,4
K1-S2-40	21,7	39,8	52,1	58,6	58,8
K1-S3-40	17,6	38,3	38,3	46,0	53,7
K1-V1-20	25,4	36,0	41,5	47,1	54,6
K1-V1-40	16,7	22,8	27,8	34,3	50,4
K1-V1-60	11,7	17,8	20,5	26,1	39,0
K1-D1-5	31,4	41,7	50,3	61,3	73,1
K1-D1-10	32,4	44,7	56,0	64,7	70,3
K1-D1-15	31,4	42,3	53,8	65,1	75,9
Z2	34,5	46,4	50,0	51,3	59,3
K2-S1-40	22,0	40,5	52,0	62,3	68,3
K2-V1-40	18,0	28,6	33,0	38,9	50,9
K2-D1-10	35,3	51,6	61,4	70,4	60,2

Tafel A 5: Nach 28 Tagen in der Porenlösung gelöster Alkalianteil von Portlandzementen mit unterschiedlichem Gesamtalkaligehalt

Zement	Gesamtalkaligehalt			in Porenlösung gelöster Anteil		
	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Aqu</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Aqu</sub>
	M.-%					
Z1	0,14	0,92	0,77	0,11	0,75	0,60
Z2	0,18	1,22	0,99	0,13	1,04	0,13
Z3	0,64	0,78	1,15	0,34	0,55	0,70
Z4	0,39	1,23	1,20	0,21	0,82	0,75
Z5	0,24	1,60	1,29	0,14	1,29	0,99
Z6	0,14	1,22	0,94	0,06	0,94	0,68
Z7	0,19	0,62	0,60	0,09	0,39	0,35
Z8	0,18	0,99	0,83	0,1	0,71	0,57
Z9	0,15	0,74	0,64	0,07	0,6	0,46
Z10	0,13	0,93	0,74	0,06	0,58	0,44
Z11	0,13	0,65	0,56	0,05	0,4	0,32
Z12	0,22	1,44	1,17	0,10	0,93	0,71

Tafel A 6: Ergebnisse der Porenlösungsuntersuchungen an den Portlandzementsteinen Z1 und Z2

Zement	Alter	Konzentration		w <sub>f</sub>	Gelöster Anteil			Alkaligehalt des Zements					
		Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>		Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Äqu</sub>	Gesamtgehalt			Klinker		
								Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Äqu</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Äqu</sub>
	d	mg/l		M.-%									
Z1	0,25 <sup>1)</sup>	943	12511	40,1	0,06	0,61	0,46	0,14	0,92	0,75	0,14	0,95	0,77
	0,67 <sup>2)</sup>	1855	16890	39,6	0,08	0,77	0,48						
	2	2230	20527	33,1	0,10	0,82	0,64						
	7	2713	22755	31,6	0,12	0,87	0,69						
	28 <sup>1)</sup>	2747	21875	30,7	0,12	0,81	0,64						
	56	2690	22442	29,8	0,11	0,80	0,64						
	90 <sup>1)</sup>	2575	23384	28,4	0,10	0,80	0,63						
	180 <sup>1)</sup>	2575	22403	28,6	0,10	0,77	0,61						
	365	2736	22247	28,8	0,11	0,77	0,61						
Z2	0,25	851	15092	45,4	0,05	0,82	0,59	0,18	1,18	0,96	0,19	1,22	0,99
	0,67	2598	25062	32,3	0,11	0,95	0,74						
	2 <sup>1)</sup>	2770	27642	32,5	0,12	1,07	0,82						
	7 <sup>1)</sup>	2793	27017	31,6	0,12	1,04	0,80						
	28 <sup>1)</sup>	3230	30477	30,6	0,13	1,11	0,86						
	56	3035	28894	29,8	0,12	1,04	0,80						
	90 <sup>1)</sup>	2943	28112	28,7	0,11	0,99	0,77						
	180	3357	31474	28,5	0,13	1,08	0,80						
	365	3402	31943	27,9	0,13	1,07	0,80						

<sup>1)</sup> Mittelwert aus zwei Messungen <sup>2)</sup> Mittelwert aus drei Messungen

Tafel A 7: Ergebnisse der Porenlösungsuntersuchungen an den kalksteinmehlhaltigen Zementsteinen

Zement	Alter	Konzentration		w <sub>f</sub>	Gelöster Anteil			Alkaligehalt des Zements					
		Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>		Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Äqu</sub>	Gesamtgehalt			Klinker		
								Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Äqu</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Äqu</sub>
	d	mg/l		M.-%									
K1-LL-50	0,25							0,08	0,48	0,41	0,07	0,47	0,38
	0,67												
	2	911	7578	39,9	0,05	0,36	0,29						
	7	937	7575	39,1	0,05	0,36	0,28						
	28	1118	8111	38,4	0,06	0,38	0,30						
	56	1128	8355	37,8	0,06	0,38	0,31						
	90	1132	9063	37,3	0,06	0,41	0,32						
	120	1163	9279	38,0	0,06	0,42	0,34						
180	1160	8227	38,4	0,06	0,38	0,31							
K2-LL-50	0,25							0,11	0,62	0,52	0,10	0,61	0,50
	0,67												
	2	1128	10250	39,4	0,06	0,49	0,38						
	7	1187	10545	38,8	0,06	0,49	0,39						
	28	1394	10871	38,4	0,07	0,50	0,40						
	56	1352	10384	37,9	0,07	0,47	0,38						
	90	1322	11648	38,2	0,07	0,54	0,42						
	120	1357	11944	37,5	0,07	0,54	0,42						
180	1375	11567	38,8	0,07	0,54	0,42							

<sup>1)</sup> Mittelwert aus zwei Messungen <sup>2)</sup> Mittelwert aus drei Messungen

Tafel A 8: Ergebnisse der Porenlösungsuntersuchungen an den mit Klinker K1 und 80 M.-% Hüttensand hergestellten Zementsteinen, w/z = 0,50

Zement	Alter	Konzentration		w <sub>f</sub>	Gelöster Anteil			Alkaligehalt des Zements					
		Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>		Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Äqu.</sub>	Gesamtgehalt			Klinker		
								Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Äqu.</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Äqu.</sub>
	d	mg/l		M.-%									
K1-S1-80	0,83	966	3675	43,4	0,05	0,19	0,16	0,25	0,47	0,56	0,03	0,19	0,16
	2	1241	4887	42,7	0,07	0,25	0,22						
	7	1310	4457	39,7	0,07	0,22	0,19						
	28	1724	4300	36,8	0,09	0,20	0,22						
	56												
	90	1264	3910	37,4	0,07	0,18	0,19						
	180	1448	4340	38,2	0,08	0,20	0,21						
	365	1402	3988	38,3	0,07	0,18	0,19						
K1-S2-80	0,83							0,36	0,50	0,69	0,03	0,19	0,16
	2	1373	4755	40,4	0,07	0,23	0,23						
	7	1453	4102	40,0	0,08	0,20	0,21						
	28	1599	3900	38,0	0,08	0,18	0,20						
	56	1704	3727	37,3	0,09	0,17	0,20						
	90	1749	4362	37,0	0,09	0,19	0,22						
	180												
	365												
K1-S3-80	0,83							0,36	1,19	1,14	0,03	0,19	0,16
	2	580	3647	45,4	0,04	0,20	0,17						
	7	861	4358	44,0	0,05	0,23	0,20						
	28	1235	4453	42,2	0,07	0,23	0,22						
	56	969	4054	41,9	0,05	0,20	0,19						
	90	965	4436	41,0	0,05	0,22	0,20						
	180												
	365												

<sup>1)</sup> Mittelwert aus zwei Messungen

<sup>2)</sup> Mittelwert aus drei Messungen

Tafel A 9: Ergebnisse der Porenlösungsuntersuchungen an den mit Klinker K1 und 40 M.-% Hüttensand hergestellten Zementsteinen, w/z = 0,50

Zement	Alter	Konzentration		w <sub>f</sub>	Gelöster Anteil			Alkaligehalt des Zements					
		Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>		Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Aqu</sub>	Gesamtgehalt			Klinker		
								Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Aqu</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Aqu</sub>
	d	mg/l		M.-%									
K1-S1-40	0,83 <sup>2)</sup>	1747	9775	37,4	0,09	0,44	0,49	0,20	0,72	0,64	0,08	0,57	0,46
	2 <sup>1)</sup>	2299	14193	36,8	0,11	0,63	0,51						
	7 <sup>1)</sup>	2713	13919	35,1	0,13	0,59	0,52						
	28	2483	14271	32,5	0,11	0,56	0,47						
	56												
	90 <sup>1)</sup>	2391	12160	31,9	0,10	0,47	0,42						
	180	2414	11886	30,1	0,11	0,47	0,42						
	365	2690	13411	31,0	0,11	0,50	0,44						
K1-S2-40	0,83	1770	12394	37,6	0,09	0,56	0,30	0,24	0,70	0,70	0,08	0,57	0,46
	2	2529	14154	35,7	0,12	0,61	0,45						
	7	2736	13411	33,3	0,12	0,54	0,50						
	28 <sup>1)</sup>	3299	12902	32,6	0,14	0,51	0,48						
	56												
	90	3012	12277	31,3	0,13	0,46	0,46						
	180	3058	12942	31,0	0,13	0,48	0,47						
	365	3540	14545	30,3	0,14	0,53	0,48						
K1-S3-40	0,83	1632	11143	38,3	0,08	0,51	0,49	0,24	1,03	0,92	0,08	0,57	0,46
	2 <sup>1)</sup>	1609	12433	38,7	0,08	0,58	0,47						
	7 <sup>1)</sup>	2621	16304	36,8	0,13	0,72	0,60						
	28	2368	15678	35,5	0,11	0,67	0,55						
	56												
	90 <sup>1)</sup>	2529	15366	34,5	0,12	0,64	0,47						
	180	2345	13841	33,5	0,11	0,56	0,48						
	365	2736	16030	33,3	0,12	0,64	0,54						

<sup>1)</sup> Mittelwert aus zwei Messungen      <sup>2)</sup> Mittelwert aus drei Messungen

Tafel A 10: Ergebnisse der Porenlösungsuntersuchungen an den mit Klinker K1 und 20 M.-% Hüttensand hergestellten Zementsteinen, w/z = 0,50

Zement	Alter	Konzentration		w <sub>i</sub>	Gelöster Anteil			Alkaligehalt des Zements					
		Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>		Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Aqu</sub>	Gesamtgehalt			Klinker		
								Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Aqu</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Aqu</sub>
	d	mg/l		M.-%									
K1-S1-20	0,83 <sup>1)</sup>	1494	12199	35,0	0,07	0,51	0,41	0,16	0,80	0,69	0,11	0,73	0,59
	2 <sup>2)</sup>	2092	17242	33,8	0,11	0,70	0,63						
	7 <sup>1)</sup>	2736	19432	31,8	0,12	0,74	0,63						
	28 <sup>1)</sup>	3425	19275	29,3	0,15	0,68	0,64						
	56												
	90 <sup>1)</sup>	2897	19510	30,3	0,13	0,71	0,60						
	180	3196	18689	29,7	0,13	0,67	0,54						
	365	3311	19666	30,2	0,14	0,72	0,61						

<sup>1)</sup> Mittelwert aus zwei Messungen      <sup>2)</sup> Mittelwert aus drei Messungen

Tafel A 11: Ergebnisse der Porenlösungsuntersuchungen an den mit Klinker K2 und 40 M.-% Hüttensand hergestellten Zementsteinen, w/z = 0,50

Zement	Alter	Konzentration		w <sub>f</sub>	Gelöster Anteil			Alkaligehalt des Zements					
		Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>		Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Äqu</sub>	Gesamtgehalt			Klinker		
								Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Äqu</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Äqu</sub>
	d	mg/l		M.-%									
K2-S1-40	0,83 <sup>1)</sup>	1724	12414	36,5	0,08	0,55	0,48	0,22	0,88	0,80	0,11	0,73	0,59
	2 <sup>2)</sup>	2429	16526	35,2	0,12	0,70	0,59						
	7 <sup>1)</sup>	2598	16304	34,0	0,12	0,67	0,56						
	28 <sup>1)</sup>	2805	15346	32,1	0,12	0,59	0,54						
	56	2253	14232	32,8	0,10	0,56	0,48						
	90 <sup>1)</sup>	2575	14896	31,5	0,11	0,57	0,49						
	180	2529	14740	30,3	0,10	0,54	0,46						
	365	2736	16030	30,9	0,11	0,60	0,50						
K2-S2-40	0,83							0,27	0,88	0,85	0,11	0,73	0,59
	2												
	7	2883	17310	33,8	0,13	0,70	0,59						
	28 <sup>1)</sup>	2898	15122	31,9	0,12	0,58	0,52						
	56 <sup>1)</sup>	2778	15032	32,8	0,12	0,59	0,50						
	90	2552	14007	30,2	0,10	0,51	0,44						
	180	2850	15350	30,4	0,12	0,56	0,48						
	365												
K2-S3-40	0,83							0,27	1,24	1,09	0,11	0,73	0,59
	2												
	7 <sup>1)</sup>	2320	18113	37,1	0,12	0,81	0,64						
	28	2583	18759	33,9	0,12	0,77	0,61						
	56	2104	15343	35,4	0,10	0,65	0,55						
	90 <sup>1)</sup>	2068	14743	33,9	0,09	0,60	0,49						
	180	2069	14368	33,6	0,09	0,58	0,47						
	365												

<sup>1)</sup> Mittelwert aus zwei Messungen<sup>2)</sup> Mittelwert aus drei Messungen



Tafel A 12: Ergebnisse der Porenlösungsuntersuchungen an den mit Klinker K1 und Steinkohlenflugasche V1 hergestellten Zementsteinen, w/z = 0,50

Zement	Alter	Konzentration		w <sub>i</sub>	Gelöster Anteil			Alkaligehalt des Zements					
		Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>		Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Äqu</sub>	Gesamtgehalt			Klinker		
								Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Äqu</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Äqu</sub>
	d	mg/l		M.-%									
K1-V1-20	0,83	1770	13020	43,7	0,09	0,59	0,48	0,23	1,06	0,93	0,11	0,76	0,61
	2	2069	15292	37,3	0,11	0,70	0,56						
	7 <sup>1)</sup>	2678	18161	34,5	0,13	0,74	0,61						
	28 <sup>1)</sup>	2690	19158	33,6	0,13	0,77	0,62						
	56			32,4									
	90	2368	15483	31,4	0,11	0,58	0,48						
	180	1977	12316	31,0	0,09	0,46	0,38						
	365	2092	12511	31,7	0,10	0,48	0,41						
K1-V1-40	0,83 <sup>1)</sup>	1517	9384	39,1	0,08	0,44	0,37	0,32	1,35	1,13	0,08	0,57	0,45
	2	1667	12101	37,8	0,09	0,57	0,45						
	7 <sup>1)</sup>	1736	10908	37,0	0,10	0,56	0,47						
	28 <sup>1)</sup>	2092	13098	35,3	0,09	0,49	0,39						
	56	1655	9423	35,3	0,10	0,46	0,40						
	90 <sup>1)</sup>	1977	10478	35,2	0,09	0,45	0,38						
	180	1747	7976	35,1	0,08	0,34	0,30						
	365	1655	8172	35,6	0,07	0,35	0,30						
K1-V1-60	0,83 <sup>1)</sup>	1253	8015	38,5	0,07	0,38	0,31	0,41	1,35	1,30	0,05	0,38	0,30
	2 <sup>2)</sup>	1494	9540	38,7	0,08	0,44	0,37						
	7	1586	8367	37,8	0,08	0,35	0,31						
	28	1724	8289	37,9	0,08	0,36	0,32						
	56												
	90	1586	7194	37,0	0,07	0,30	0,27						
	180	1379	5708	36,6	0,07	0,24	0,23						
	365	1287	5317	35,5	0,06	0,23	0,21						

<sup>1)</sup> Mittelwert aus zwei Messungen      <sup>2)</sup> Mittelwert aus drei Messungen

Tafel A 13: Ergebnisse der Porenlösungsuntersuchungen an den mit Klinker K1 und 40 M.-% Steinkohlenflugasche V2 hergestellten Zementsteinen, w/z = 0,50

Zement	Alter	Konzentration		w <sub>i</sub>	Gelöster Anteil			Alkaligehalt des Zements					
		Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>		Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Äqu</sub>	Gesamtgehalt			Klinker		
								Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Äqu</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Äqu</sub>
	d	mg/l		M.-%									
K1-V2-40	0,83							0,32	2,02	1,65	0,08	0,57	0,46
	2												
	7	1811	13449	37,6	0,09	0,59	0,48						
	28	1890	14191	35,9	0,09	0,58	0,47						
	56	1659	11871	36,0	0,08	0,49	0,40						
	90	1533	11158	35,5	0,07	0,45	0,37						
	180	1406	10566	35,7	0,06	0,43	0,35						
	365												

<sup>1)</sup> Mittelwert aus zwei Messungen      <sup>2)</sup> Mittelwert aus drei Messungen

Tafel A 14: Ergebnisse der Porenlösungsuntersuchungen an den mit Klinker K2 und 40 M.-% Steinkohlenflugasche V1 hergestellten Zementsteinen, w/z = 0,50

Zement	Alter	Konzentration		w <sub>f</sub>	Gelöster Anteil			Alkaligehalt des Zements					
		Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>		Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Äqu</sub>	Gesamtgehalt			Klinker		
								Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Äqu</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Äqu</sub>
	d	mg/l		M.-%									
K2-V1-40	0,83	1563	12902	39,1	0,08	0,60	0,47	0,35	1,36	1,24	0,11	0,73	0,59
	2 <sup>1)</sup>	1931	16030	38,8	0,11	0,75	0,60						
	7 <sup>1)</sup>	2184	16011	36,3	0,11	0,71	0,57						
	28	2460	15718	34,7	0,11	0,66	0,54						
	56	1885	12238	35,0	0,09	0,51	0,43						
	90 <sup>1)</sup>	2000	11808	35,8	0,10	0,51	0,44						
	180	1793	9696	35,0	0,08	0,41	0,35						
	365	1655	9032	35,2	0,09	0,42	0,37						

<sup>1)</sup> Mittelwert aus zwei Messungen<sup>2)</sup> Mittelwert aus drei Messungen

Tafel A 15: Ergebnisse der Porenlösungsuntersuchungen an den mit Klinker K1 und Silica-Flugasche D1 hergestellten Zementsteinen, w/z = 0,50

Zement	Alter	Konzentration		w <sub>f</sub>	Gelöster Anteil			Alkaligehalt des Zements					
		Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>		Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Äqu</sub>	Gesamtgehalt			Klinker		
								Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Äqu</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Äqu</sub>
	d	mg/l		M.-%									
K1-D1-5	0,83	1402	7702	36,1	0,07	0,33	0,28	0,15	0,89	0,74	0,13	0,90	0,72
	2 <sup>1)</sup>	2322	15835	34,2	0,09	0,65	0,60						
	7 <sup>1)</sup>	1839	12902	33,2	0,09	0,52	0,44						
	28 <sup>1)</sup>	2437	13606	31,8	0,11	0,52	0,46						
	56	2092	14857	31,5	0,09	0,56	0,49						
	90 <sup>1)</sup>	2054	15783	30,4	0,08	0,58	0,52						
	180 <sup>1)</sup>	2448	16030	30,6	0,10	0,59	0,51						
	365	2368	16656	30,5	0,10	0,61	0,51						
K1-D1-10	0,83 <sup>1)</sup>	1142	4614	33,0	0,05	0,18	0,16	0,17	0,86	0,74	0,13	0,86	0,70
	2 <sup>1)</sup>	1356	8836	34,3	0,06	0,37	0,37						
	7 <sup>1)</sup>	1437	7722	33,0	0,06	0,31	0,27						
	28 <sup>1)</sup>	1632	8934	32,6	0,07	0,35	0,31						
	56	1310	7038	33,6	0,06	0,29	0,25						
	90 <sup>1)</sup>	1437	7839	33,4	0,06	0,32	0,27						
	180	1563	8914	32,9	0,07	0,35	0,30						
	365	1954	11065	33,6	0,09	0,45	0,39						
K1-D1-15	0,83 <sup>1)</sup>	1287	7937	37,2	0,07	0,36	0,31	0,19	0,83	0,74	0,12	0,81	0,65
	2 <sup>2)</sup>	1333	7976	36,2	0,07	0,35	0,48						
	7 <sup>1)</sup>	1345	7644	35,9	0,07	0,33	0,29						
	28 <sup>1)</sup>	1368	6275	34,1	0,06	0,26	0,24						
	56												
	90 <sup>1)</sup>	1092	4965	35,3	0,05	0,21	0,20						
	180 <sup>1)</sup>	1103	5591	35,1	0,06	0,22	0,19						
	365	1287	6217	35,8	0,06	0,27	0,24						

<sup>1)</sup> Mittelwert aus zwei Messungen<sup>2)</sup> Mittelwert aus drei Messungen

Zement	Alter	Konzentration		w <sub>f</sub>	Gelöster Anteil			Alkaligehalt des Zements					
		Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>		Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Äqu</sub>	Gesamtgehalt			Klinker		
								Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Äqu</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Äqu</sub>
	d	mg/l		M.-%									
K1-D2-10	2	1353	11098	36,6	0,07	0,49	0,39	0,15	0,94	0,77	0,13	0,86	0,69
	7	1278	10058	32,7	0,06	0,40	0,32						
	28	1014	6379	34,4	0,05	0,26	0,22						
	56	880	5542	32,6	0,04	0,22	0,18						
	90	1076	7506	30,6	0,04	0,28	0,23						
	120	1180	7584	34,7	0,06	0,32	0,26						
	150	1243	7730	34,2	0,06	0,32	0,27						
K2-D2-10	2	1405	12483	33,7	0,06	0,51	0,40	0,20	1,18	0,98	0,17	1,10	0,89
	7	1365	11660	32,0	0,06	0,45	0,35						
	28	1275	10022	34,3	0,06	0,41	0,33						
	56	1204	9227	32,4	0,05	0,36	0,29						
	90	1269	10218	33,3	0,06	0,41	0,33						
	120	1417	10674	34,0	0,06	0,44	0,35						
	150	1574	11705	33,8	0,07	0,48	0,39						

Zement	Alter	Konzentration		w <sub>f</sub>	Gelöster Anteil			Alkaligehalt des Zements					
		Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>		Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Äqu</sub>	Gesamtgehalt			Klinker		
								Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Äqu</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Äqu</sub>
	d	mg/l		M.-%									
K2-D1-10	0,83	1655	13215	35,7	0,08	0,57	0,45	0,22	1,14	0,97	0,17	1,10	0,90
	2 <sup>1)</sup>	1747	12863	34,8	0,08	0,54	0,44						
	7 <sup>1)</sup>	1644	11886	35,4	0,08	0,51	0,41						
	28	1770	10557	32,9	0,08	0,42	0,35						
	56	1494	10752	34,4	0,07	0,45	0,36						
	90 <sup>1)</sup>	1747	10713	33,3	0,08	0,43	0,36						
	180 <sup>1)</sup>	1862	12003	32,8	0,08	0,47	0,39						
	365	2069	14505	32,9	0,09	0,57	0,47						

Tafel A 18: Ergebnisse der Porenlösungsuntersuchungen an den mit Klinker K2 und 10 M.-% Metakaolin Q hergestellten Zementsteinen,  $w/z = 0,50$ 

Zement	Alter	Konzentration		w <sub>f</sub>	Gelöster Anteil			Alkaligehalt des Zements					
		Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>		Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Aqu</sub>	Gesamtgehalt			Klinker		
								Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Aqu</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Aqu</sub>
	d	mg/l		M.-%									
K1-Q-10	0,83							0,15	1,07	0,85	0,13	0,86	0,70
	2	1400	11810	34,3	0,06	0,49	0,39						
	7	1471	12564	34,0	0,07	0,51	0,41						
	28	1820	14931	33,4	0,08	0,60	0,48						
	56												
	90	1824	14725	32,3	0,08	0,57	0,46						
	180	1885	15404	31,2	0,08	0,58	0,46						
	365												

Tafel A 19: Ergebnisse der Porenlösungsuntersuchungen an den mit Portlandzement Z3 hergestellten Zementsteinen,  $w/z = 0,50$ 

Zement	Alter	Konzentration		w <sub>f</sub>	Gelöster Anteil			Alkaligehalt des Zements					
		Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>		Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Aqu</sub>	Gesamtgehalt			Klinker		
								Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Aqu</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>Aqu</sub>
	d	mg/l		M.-%									
Z3	2	7631	13202	35,5	0,37	0,57	0,74	0,64	0,78	1,15	0,64	0,78	1,15
	7	7711	13344	34,8	0,35	0,55	0,72						
	28	7756	13974	33,6	0,34	0,55	0,71						
	90	8721	15136	31,5	0,39	0,60	0,79						
	180	9247	14597	30,9	0,38	0,53	0,72						
	365	9350	14821	29,6	0,37	0,52	0,71						
Z3-S1-40	2	4945	8241	38,2	0,26	0,38	0,51	0,50	0,62	0,90	0,38	0,47	0,69
	7	5177	8262	34,7	0,24	0,35	0,47						
	28	5146	8294	33,5	0,23	0,33	0,45						
	90	5784	8888	31,0	0,26	0,36	0,49						
	180	5680	9199	31,6	0,24	0,35	0,47						
	365	5715	8915	31,3	0,24	0,33	0,46						
Z3-V1-40	2	4590	7568	39,9	0,24	0,36	0,48	0,63	1,15	1,39	0,38	0,47	0,69
	7	5161	8149	37,8	0,26	0,37	0,50						
	28	4473	7518	36,5	0,22	0,33	0,43						
	90	4614	7682	36,4	0,24	0,35	0,47						
	180	3802	6173	36,1	0,18	0,26	0,35						
	365	3788	6289	36,0	0,18	0,27	0,35						
Z3-D1-10	2	5535	9044	37,0	0,27	0,40	0,54	0,60	0,79	1,12	0,58	0,70	1,04
	7	4189	5929	36,0	0,20	0,25	0,37						
	28	3526	4684	34,8	0,16	0,19	0,29						
	90	4281	5425	33,9	0,21	0,22	0,35						
	180	4485	6096	33,3	0,20	0,24	0,36						
	365												

<sup>1)</sup> Mittelwert aus zwei Messungen<sup>2)</sup> Mittelwert aus drei Messungen

Tafel A 20: Ergebnisse der Porenlösungsuntersuchungen an den mit NaOH dotierten Zementsteinen, w/z = 0,50

Zement	Alter	Konzentration		freies Wasser	gelöster Alkalianteil		
		Porenlösung gesamt			Porenlösung gesamt		aus ZL *
		Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>		Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
	d	mmol/l		g/100 g Feststoff			
Z1	2	375	435	35,2	0,41	0,72	0,43
	7	380	449	35,0	0,41	0,74	
	28	346	413	32,6	0,35	0,63	
	56	371	432	32,9	0,38	0,67	
	91	378	468	32,0	0,37	0,70	
K1-S1-40	2	380	227	37,8	0,45	0,41	0,50
	7	379	260	36,7	0,43	0,45	
	28	390	273	34,6	0,42	0,44	
	56	398	262	34,0	0,42	0,42	
	91	386	284	33,5	0,40	0,45	
K1-V1-40	2	393	249	38,8	0,47	0,46	0,50
	7	386	242	37,2	0,45	0,42	
	28	338	243	36,7	0,38	0,42	
	56	281	200	35,2	0,31	0,33	
	91	269	200	36,2	0,30	0,34	
K1-D1-10	2	249	220	37,1	0,29	0,38	0,45
	7	239	206	35,0	0,26	0,34	
	28	196	165	35,4	0,21	0,28	
	56	167	130	34,3	0,18	0,21	
	91	196	156	35,0	0,21	0,26	

\*ZL = Zugabelösung

Tafel A 21: Ergebnisse der Porenlösungsanalyse untersuchungen an den mit KOH dotierten Zementsteinen, w/z = 0,50

Zement	Alter	Konzentration		freies Wasser	gelöster Alkalianteil		
		Porenlösung gesamt			Porenlösung gesamt		aus ZL *
		Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>		Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
	d	mmol/l		g/100 g Feststoff			
Z1	2	58	957	36,9	0,07	1,66	1,52
	7	71	1029	34,6	0,08	1,67	
	28	63	1083	33,4	0,07	1,71	
	56						
	91	78	1111	31,6	0,08	1,66	
K1-S1-40	2	52	951	40,2	0,06	1,80	2,04
	7	65	1078	37,2	0,07	1,89	
	28	60	1075	36,5	0,07	1,85	
	56						
	91	75	1120	34,6	0,08	1,82	
K1-V1-40	2	52	1070	38,0	0,06	1,91	2,04
	7	47	981	38,5	0,06	1,78	
	28	56	949	37,9	0,07	1,69	
	56						
	91	56	596	36,3	0,06	1,02	
K1-D1-10	2	48	542	36,8	0,05	0,94	1,65
	7	35	532	37,6	0,04	0,94	
	28	36	521	36,1	0,04	0,90	
	56						
	91	56	596	36,1	0,06	1,01	

\*ZL = Zugabelösung

Tafel A 22: Alkaligehalt der Porenlösung der unter Zusatz von  $\text{Ca(OH)}_2$  angeregten latent-hydraulischen und puzzolanischen Zementbestandteile

Bindemittelgemisch	Alter	Lösung								
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
	d	$(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ mmol/l			$\text{Na}_2\text{O}$ gel. M.-%			$\text{K}_2\text{O}$ gel. M.-%		
ZL*	0	351	353	541	0,15	0,85	0,29	1,31	0,26	1,92
V1	7	323	334	491	0,17	0,73	0,29	1,11	1,61	0,31
	28	364	369	510	0,19	0,74	0,30	1,24	1,62	0,40
	56	372	360	485	0,21	0,68	0,30	1,20	1,51	0,44
	91	340	338	446	0,20	0,60	0,28	1,08	1,37	0,46
S1	7	299	291	430	0,14	0,58	0,22	0,95	0,26	1,31
	28	304	291	418	0,15	0,56	0,23	0,93	0,26	1,23
	56	314	294	435	0,15	0,56	0,23	0,94	0,27	1,27
	91	304	293	430	0,16	0,55	0,23	0,88	0,26	1,24
S2	7	322			0,18			0,95		
	28	333			0,18			0,94		
	56	346	333	495	0,20	0,61	0,28	0,94	0,29	1,32
	91	340	323	460	0,20	0,58	0,27	0,90	0,28	1,19
S3	7	326			0,15			1,09		
	28	339			0,17			1,08		
	56	350	338	470	0,17	0,60	0,25	1,09	0,42	1,43
	91	358	333	475	0,18	0,57	0,25	1,09	0,43	1,42
ZL*	0	80	111	181	0,07	0,79	0,29	0,92	0,25	1,91
D1	7	60	76	95	0,17	0,54	0,25	0,52	0,17	0,85
	28	21	28	35	0,09	0,21	0,14	0,14	0,05	0,25
	56	14	22	29	0,06	0,16	0,10	0,10	0,05	0,22
	91	18	19	27	0,10	0,14	0,10	0,08	0,04	0,20

ZL\*: Zugabelösung

Tafel A 23: Eluierbarer Alkalianteil der mit Klinker K1 hergestellten Zementsteine

Zement	Elutions- dauer	Hydrationsdauer in Tagen					
		28		56		90	
	d	eluierbarer Anteil in M.-% v. Feststoff					
		Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Z1	1	0,11	0,72	0,11	0,72	0,11	0,74
	2	0,12	0,71	0,11	0,73	0,11	0,74
	7	0,12	0,73	0,11	0,73	0,12	0,74
K1-S1-20	1	0,10	0,61	0,13	0,64	0,13	0,64
	2	0,13	0,64	0,13	0,64	0,13	0,64
	7	0,13	0,64	0,13	0,66	0,13	0,66
K1-S1-40	1	0,11	0,51	0,11	0,51	0,11	0,51
	2	0,13	0,51	0,11	0,51	0,12	0,50
	7	0,13	0,52	0,12	0,52	0,12	0,54
K1-S1-80	1	0,07	0,19	0,07	0,20	0,07	0,20
	2	0,08	0,22	0,08	0,22	0,08	0,22
	7	0,09	0,24	0,09	0,25	0,09	0,22
K1-V1-20	1	0,11	0,61	0,12	0,64	0,12	0,64
	2	0,10	0,59	0,12	0,65	0,12	0,67
	7	0,11	0,65	0,12	0,66	0,13	0,69
K1-V1-40	1	0,10	0,53	0,11	0,56	0,12	0,59
	2	0,10	0,54	0,12	0,58	0,12	0,58
	7	0,11	0,55	0,12	0,58	0,13	0,62
K1-V1-60	1	0,10	0,47	0,11	0,52	0,12	0,54
	2	0,10	0,47	0,11	0,52	0,13	0,54
	7	0,10	0,48	0,12	0,54	0,13	0,53
K1-D1-5	1	0,11	0,55	0,11	0,62	0,11	0,64
	2	0,11	0,64	0,11	0,65	0,11	0,66
	7	0,11	0,66	0,12	0,67	0,12	0,69
K1-D1-10	1	0,09	0,43	0,09	0,42	0,09	0,41
	2	0,10	0,45	0,10	0,46	0,10	0,45
	7	0,12	0,50	0,11	0,49	0,11	0,49
K1-D1-15	1	0,09	0,44	0,08	0,37	0,07	0,30
	2	0,09	0,41	0,09	0,39	0,08	0,34
	7	0,11	0,50	0,10	0,41	0,09	0,38



Tafel A 24: Alkalibindung durch synthetisch hergestellte CSH-Phasen

Ca/Si	Einlagerungslösung					
	KOH			NaOH		
	Konzentration		Alkali aufnahme	Konzentration		Alkali- aufnahme
	t = 0 d	t = 7 d		t = 0 d	t = 7 d	
	mmol/l		mmol / g	mmol/l		mmol / g
1,80	53	48	0,08	62	55	0,10
	107	91	0,24	123	107	0,25
	216	179	0,56	247	208	0,59
	433	382	0,77	487	430	0,86
1,50	53	46	0,11	62	52	0,15
	107	99	0,12	123	105	0,28
	216	174	0,64	247	207	0,60
	433	374	0,88	487	422	0,98
1,20	53	43	0,15	62	49	0,19
	107	88	0,29	123	99	0,37
	216	173	0,64	247	207	0,61
	433	362	1,06	487	415	1,08
0,85	53	37	0,23	62	42	0,30
	107	78	0,43	123	101	0,33
	216	167	0,74	247	201	0,69
	433	343	1,35	487	409	1,17

Tafel A 25: Alkalibindung durch synthetisch hergestellte hydrotalkitähnliche Phasen

Phase	Einlagerungslösung					
	KOH			NaOH		
	Konzentration		Alkali- aufnahme	Konzentration		Alkali- aufnahme
	t = 0 d	t = 7 d		t = 0 d	t = 7 d	
	mmol/l		mmol / g	mmol/l		mmol / g
HT	53	54	0,00	62	59	0,04
	107	102	0,07	123	117	0,09
	216	194	0,27	247	232	0,22
	433	400	0,50	487	442	0,67

### Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchungen

Tafel A 26: Mit Thermoanalyse bestimmter  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt der mit Klinker K1 hergestellten Zementsteine

Zement	$\text{Ca(OH)}_2$ in M.-%							
	Hydratationsdauer in Tagen							
	0,25	2	7	28	56	91	180	365
Z1	6,9	16,6	17,9	19,0	19,9	20,0	19,9	19,6
K1-S1-20	4,5	12,0	12,8	13,5		12,6	10,8	10,8
K1-S1-40	2,5	7,9	8,0	8,4	7,3	7,2	6,6	6,8
K1-S1-80	1,0	1,0	1,2	1,3		1,3	1,1	1,0
K1-S2-40	3,2	8,4	7,8	8,3	8,3	7,9	7,3	6,1
K1-S3-40	2,6	8,9	8,2	8,7	8,9	8,4	7,8	7,1
K1-V1-20	5,2	13,0	13,9	14,5	13,9	13,2	12,5	11,4
K1-V1-40	4,0		9,8	10,0	8,7	8,3	7,6	5,8
K1-V1-60	1,2	7,0	6,0	5,3		2,5	1,8	1,3
K1-D1-5	5,0	10,0	10,7	11,2	11,5	11,5	11,6	11,5
K1-D1-10	4,0	7,1	8,3	9,0	8,5	8,5	7,5	8,3
K1-D1-15	3,4	6,2	7,5	8,0		4,0	3,8	4,1
K1-D2-10				8,7	8,4	8,0		
K1-LL-50		8,4	7,5	10,2	9,6	10,6		

Tafel A 27: Mit Thermoanalyse bestimmter  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt der mit Klinker K2 hergestellten Zementsteine

Zement	$\text{Ca(OH)}_2$ in M.-%							
	Hydratationsdauer in Tagen							
	0,25	2	7	28	56	91	180	365
Z2	5,3	17,9	17,4	18,6	19,2	19,2	19,5	21,0
K2-S1-40	2,8	7,0	9,2	9,0	8,3	8,7	7,5	8,8
K2-V1-40	1,6	9,3	10,5	11,3	8,8	8,9	8,1	6,5
K2-D1-10	3,8	7,0	8,5	11,0	8,8	8,7	7,2	8,4
K2-D2-10				10,0	8,2	8,3		
K2-LL-50		7,4	11,0	10,5	11,0	11,5		

Tafel A 28: Mit Thermoanalyse bestimmter  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt der mit KOH und NaOH im Zugabewasser dotierten Zementsteine

Zement	Dotierung	$\text{Ca(OH)}_2$ in M.-%					
		Hydratationsdauer in Tagen					
		0,25	2	7	28	56	91
Z1	KOH		17,8	18,3	19,8		20,7
K1-S1-40			7,4	9,0	8,7		7,4
K1-V1-40			9,2	9,0	7,9		7,0
K1-D1-10			7,2	7,2	6,9		8,4
Z1	NaOH		14,7	15,0	18,0	19,1	
K1-S1-40			5,5	6,9	7,1	6,7	
K1-V1-40			7,8	7,8	8,8	8,1	
K1-D1-10			7,7	7,8	8,5	8,7	

Tafel A 29: Mit Thermoanalyse bestimmter  $\text{Ca(OH)}_2$ -Umsatz der im klinkerfreien zementähnlichen System hydratisierten Hauptbestandteile

Hauptbestandteil	Hydrationsdauer [d]	Ca(OH) <sub>2</sub> -Umsatz [g/100 g HB]		
		Anregungslösung Nr.		
		1	2	3
V1	28	32,6	34,8	31,1
	56	36,0	38,3	34,9
	91	36,7	39,5	39,6
S1	28	22,7	20,4	23,9
	56	22,8	22,3	22,7
	91	23,0	23,1	22,2
S2	28	25,2		
	56	26,9	25,2	23,5
	91	25,9	24,2	26,1
S3	28	22,9		
	56	23,7	25,8	24,2
	91	26,1	25,4	25,2
D1	28	102	102	103
	56	106	110	107
	91	112	112	112

**Ergebnisse des selektiven Lösens**

Tafel A 30: Aus unlöslichem Rückstand der hydratisierten Zementsteine berechneter reagierter Hüttensandanteil, Verfahren: EDTE, Berechnung nach Formel 3.3 [Lum 95]

Zement	Alter	Messwert	GV	Reagierter Hüttensandanteil
	d	%	%	g / 100 g H
Z1	28	14,9	19,3	
	91	14,9	21,4	
	365	12,6	21,2	
K1-S1-20	28	22,8	15,0	40
	91	21,2	16,1	47
	365	16,0	16,1	67
K1-S1-40	28	31,0	13,9	35
	91	28,0	14,6	44
	365	21,3	15,8	59
K1-S1-80	28	49,8	10,3	32
	91	46,8	10,5	36
	365	38,1	10,7	48
K1-S2-40	28	28,0	14,8	43
	365	21,1	16,3	60
K1-S3-40	28			
	365	21,4	14,4	61

Tafel A 31: Aus unlöslichem Rückstand der hydratisierten Zemente berechneter reagierter Flugascheanteil, Verfahren: Methanol-Salicylsäure-Auflösung, Berechnung nach Formel 3.2

Zement	Alter	Messwert <sup>1)</sup>	GV	Reagierter Flugascheanteil
	d	%	%	G / 100 g F
Z1	28	0,7	16,3	
	91	1,1	17,3	
	365	1,7	17,0	
K1-V1-20	28	14,6	15,0	13
	91	12,2	15,3	27
	365	10,2	15,3	39
K1-V1-40	28	27,7	13,2	18
	91	26,2	13,0	22
	365	23,2	12,9	32
K1-V1-60	28	42,8	11,4	16
	91	41,0	11,2	20
	365	40,0	12,1	21
	365	21,7	11,7	37

<sup>1)</sup> Messwerte nach Korrektur über SO<sub>3</sub>-Gehalt

### Ergebnisse der Mikrosondenuntersuchungen

Tafel A 32: Zusammensetzung der CSH-Phasen der verschiedenen Zementsteine, Durchschnittswerte

Kenngröße			Zementstein							
			Z1		K1-H-40*		K1-V1-40		K1-D1-10 <sup>1)</sup>	
			Alter in d							
			28	91	28	91	28	91	28	91
Analysenanzahl			49	33	72	80	46	44	30	35
Oxid	CaO	Mittelwert in M.-%	43,95 (4,15)	43,00 (3,22)	39,52 (5,48)	38,05 (5,04)	35,78 (8,02)	32,46 (5,54)	42,03 (3,76)	44,42 (3,28)
	SiO <sub>2</sub>		23,51 (2,35)	24,79 (2,45)	22,91 (3,25)	22,79 (2,62)	20,77 (3,18)	22,30 (3,53)	25,97 (2,20)	25,67 (2,37)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2,05 (0,63)	2,29 (0,66)	2,25 (0,63)	3,15 (0,96)	2,95 (0,96)	3,03 (1,13)	2,37 (0,53)	2,30 (0,61)
	K <sub>2</sub> O		0,05 (0,02)	0,06 (0,04)	0,07 (0,05)	0,09 (0,08)	0,06 (0,06)	0,16 (0,07)	0,33 (0,14)	0,29 (0,18)
	Na <sub>2</sub> O		0,03 (0,04)	0,03 (0,02)	0,03 (0,03)	0,05 (0,05)	0,03 (0,02)	0,06 (0,03)	0,08 (0,04)	0,06 (0,04)
mol. Verh.	Si/Ca		0,50 (0,04)	0,54 (0,05)	0,54 (0,04)	0,56 (0,05)	0,56 (0,08)	0,65 (0,07)	0,58 (0,04)	0,54 (0,04)
	Al/Ca		0,05 (0,02)	0,06 (0,02)	0,06 (0,02)	0,09 (0,03)	0,10 (0,03)	0,10 (0,04)	0,06 (0,02)	0,06 (0,02)
	Ca/Si		2,01 (0,17)	1,87 (0,16)	1,86 (0,16)	1,79 (0,15)	1,84 (0,27)	1,57 (0,17)	1,74 (0,11)	1,86 (0,13)

\*: Hüttensande S1, S2, S3

1) nur Reaktionsprodukte Klinker

(Kursiv): Standardabweichung

**Messbedingungen / Sonstiges**Tafel A 33: Literaturangaben zur OH<sup>-</sup>-Ionenkonzentration in der Porenlösung von Portlandzementsteinen

Autor	Na <sub>2</sub> O <sub>Aqu</sub> M.-%	w/z-Wert	OH <sup>-</sup> -Konzentration mmol/l	
			C <sub>gem</sub> <sup>*</sup>	C <sub>kor</sub> <sup>**</sup>
Ara 00	1,13	0,55	449	524
Can 87	0,92	0,40	780	520
Dia 83	0,71	0,45	605	504
Dia 83a	0,94	0,40	450	300
Duc 00	0,89	0,50	669	669
Gla 84	0,50	0,60	280	373
Gon 96	0,43	0,40	270	180
Kaw 88	0,90	0,40	620	413
Kol 86 <sup>1)</sup>	0,34	0,50	290	290
	0,68	0,50	520	520
	0,92	0,50	670	670
Lar 90	0,75	0,45	470	392
Lon 73	0,85	0,50	698	698
	0,99	0,50	685	685
	1,04	0,50	717	717
Luk 88a	0,51	0,55	275	321
Men 96	0,64	0,50	400	400
Nix 96	0,92	0,40	780	520
Nix 86	0,22	0,45	200	167
	0,67	0,45	600	500
	0,86	0,45	720	600
	0,96	0,45	780	650
She 02	1,00	0,50	780	780
Str 87	0,41	0,49	339	322
	0,54	0,49	331	314
	0,57	0,49	316	300
	0,62	0,49	363	345
	0,85	0,49	661	628
	0,95	0,49	550	523
	0,95	0,49	603	573
	1,22	0,49	776	737

<sup>1)</sup> Porenlösungen aus Mörtelproben

\* von Autoren gemessene Konzentration

\*\* korrigiert auf w/z von 0,50 unter der Annahme, dass ca. 0,2 g H<sub>2</sub>O / g Zement gebunden wurden

$$C_{\text{kor}} = C_{\text{gem}} \cdot \frac{w/z - 0,2}{0,5 - 0,2}$$

Tafel A 34: Zusammensetzung der CSH-Phasen nach verschiedenen Autoren in unterschiedlichen Zementsteinen

Autor	Zement	Methode	Molverhältnis Ca/Si-	Alkaligehalt		Temperatur [°C]	Alter
				K <sub>2</sub> O [%]	Na <sub>2</sub> O [%]		
[Duc 95]	CEM I	EPMA	2,05	0,1-0,58		38	91 d
	50 % V		1,35 – 1,44				
	50 % D		1,33				
	10 % D		1,46				
[Poi 83]	CEM I	EPMA	1,55	0,1			
	30 % D		0,9	1,1			
[Ray 82]	CEM I	EPMA	1,71 (I <sub>p</sub> )	0,58		20	8 d
	20 % V		1,55 (I <sub>p</sub> )	0,76			
[Reg 78]	CEM I	EPMA	1,8	0,5			
	30 % D		0,9	1,3			
[Ric 02]	30 % S	EDX	1,53-1,67			35	32 d
[Ric 99]	CEM I	TEM, NMR	1,2 - 2,3 (Ø 1,75)			20	1 d – 3,5 a
[Rod 89]	CEM I	TEM	1,5 – 1,6				10 – 30 m
	50 % V		1,45-1,49				17 m
	30 % V		1,5-1,56				21 m
[Tay 85]	CEM I	EDX	1,64			20	91 d
	40 % V		1,39				
	40 % S		1,60				
[Tho 91]	CEM I	EPMA	1,94	0,15			7 a
	20 – 30 % V		1,57	0,68			
[Uch 89]	CEM I	EPMA	1,80	0,10	0,03	20	91 d
	50 % S		1,50	0,15	0,07		
	25 % V		1,70	0,12	0,05		
	10 % D		1,30	0,25	0,10		
[Uch 87]	CEM I	EPMA	1,90	0,33	0,03	45	2 m
	10 % D		1,43	0,32	0,33		
	40 % V		1,32	0,78	0,25		
	40 % S		1,65	0,28	0,15		
[Uch 86]	CEM I	EPMA	2,03	0,11	0,03	20	4 a
	40 % V		1,01	0,33	0,24		
	40 % S		1,62	0,33	0,23		

I<sub>p</sub> = Inneres Produkt

TEM: Transmissions Elektronen Mikroskop

NMR: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

EPMA: Electron Probe Microanalysis

EDX: Electron Diffraction X-Ray Analysis

Tafel A 35: Messbedingungen bei der Mikrosondenanalyse

Element	Z	Linie	Analysator- kristall	Standard
Na	11	K $\alpha$	TAP	J107
Mg	12	K $\alpha$	TAP	Sp761T
Al	13	K $\alpha$	TAP	Sp76Mg2T
Si	14	K $\alpha$	TAP / PETH*	P164
S	16	K $\alpha$	PETJ	Py3S
K	19	K $\alpha$	PETJ	Or79
Ca	20	K $\alpha$	PETJ	P164
Ti	22	K $\alpha$	TAP	Fa66
Fe	26	K $\alpha$	LIFH	Ru83Ti3P

\*Kristall bei Punkt- und Flächenanalyse verschieden



## Anhang B – Bilder

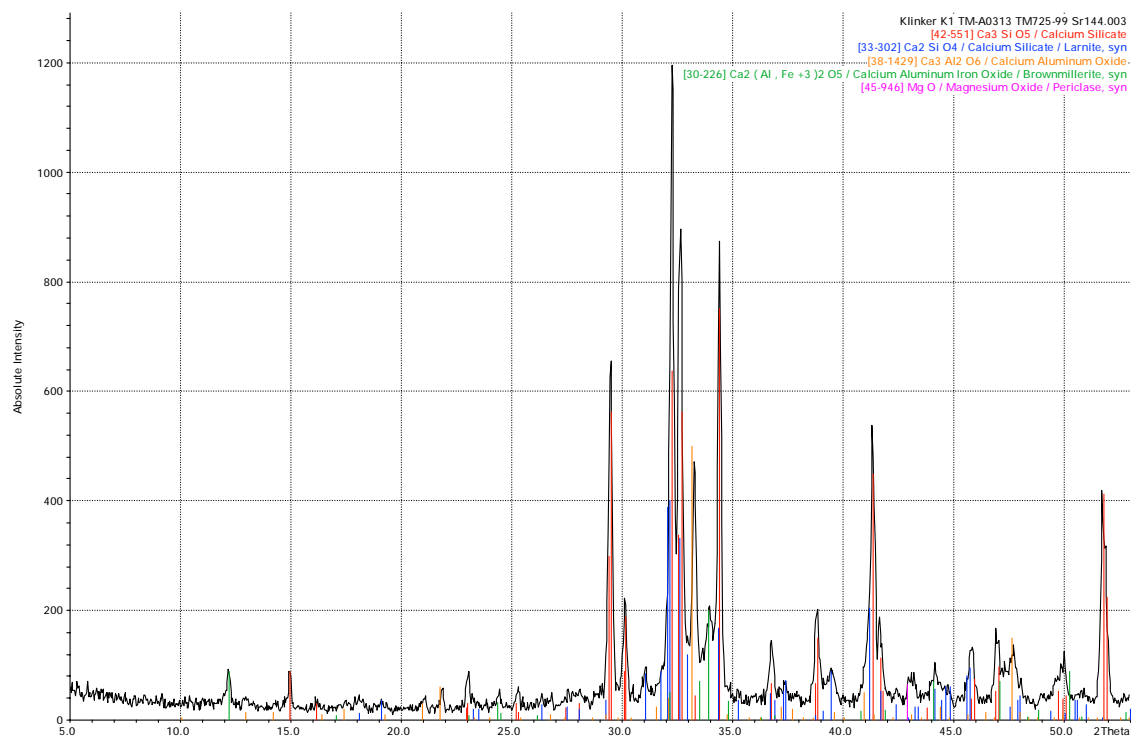


Bild B 1: Röntgenbeugungsdiagramm des Klinkers K1

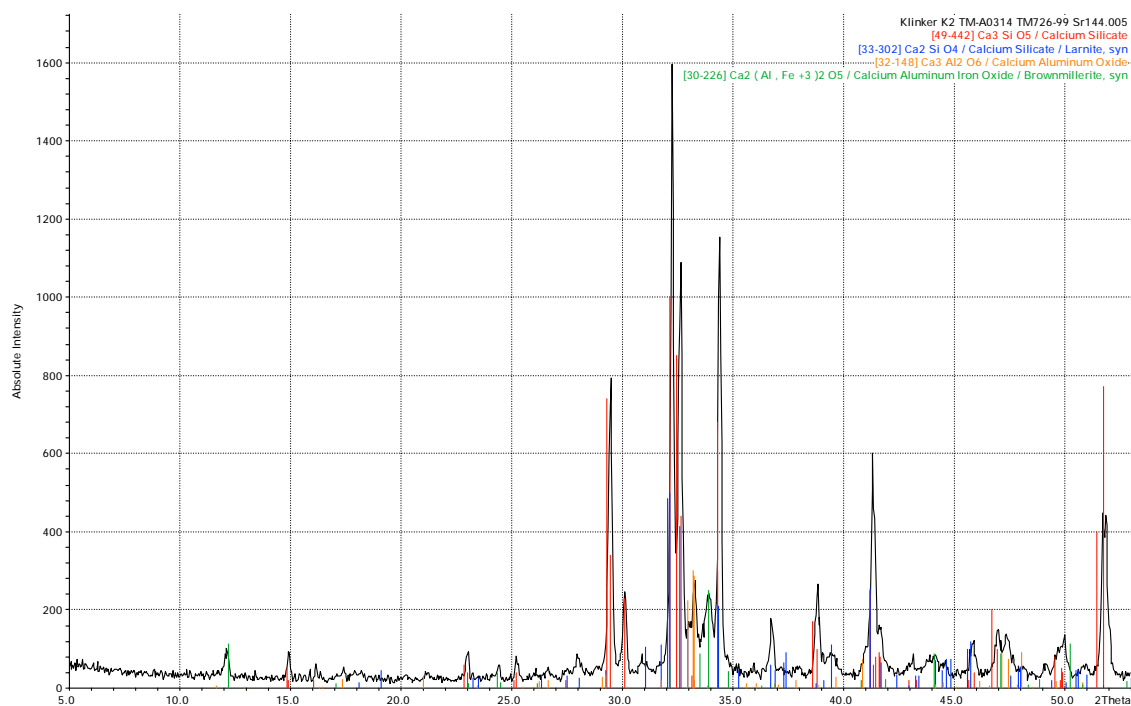


Bild B 2: Röntgenbeugungsdiagramm des Klinkers K2

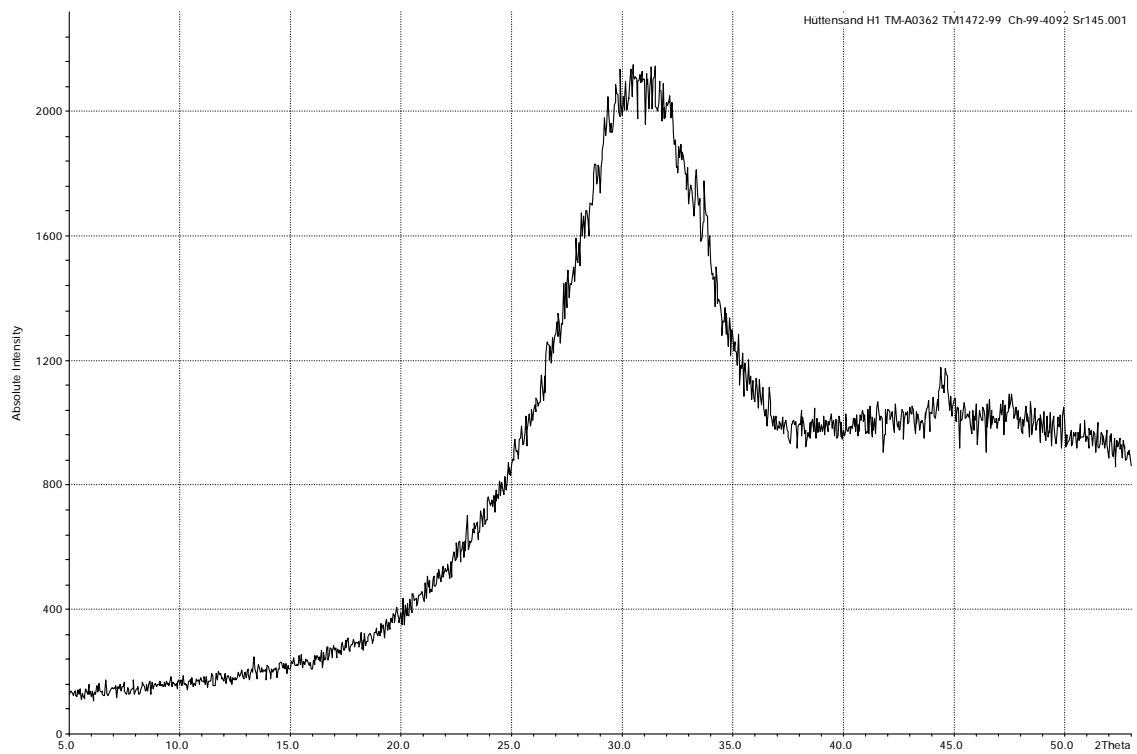


Bild B 3: Röntgenbeugungsdiagramm des Hüttensands S1

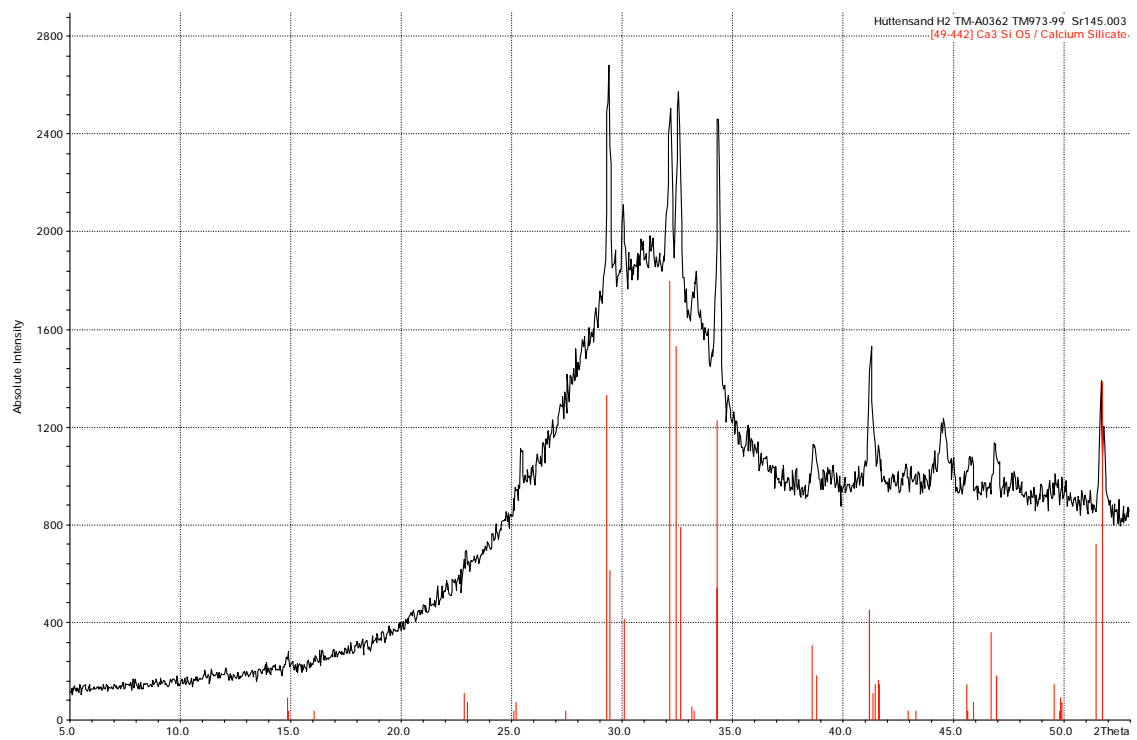


Bild B 4: Röntgenbeugungsdiagramm des Hüttensands S2



Bild B 5: Röntgenbeugungsdiagramm des Hüttensands S3

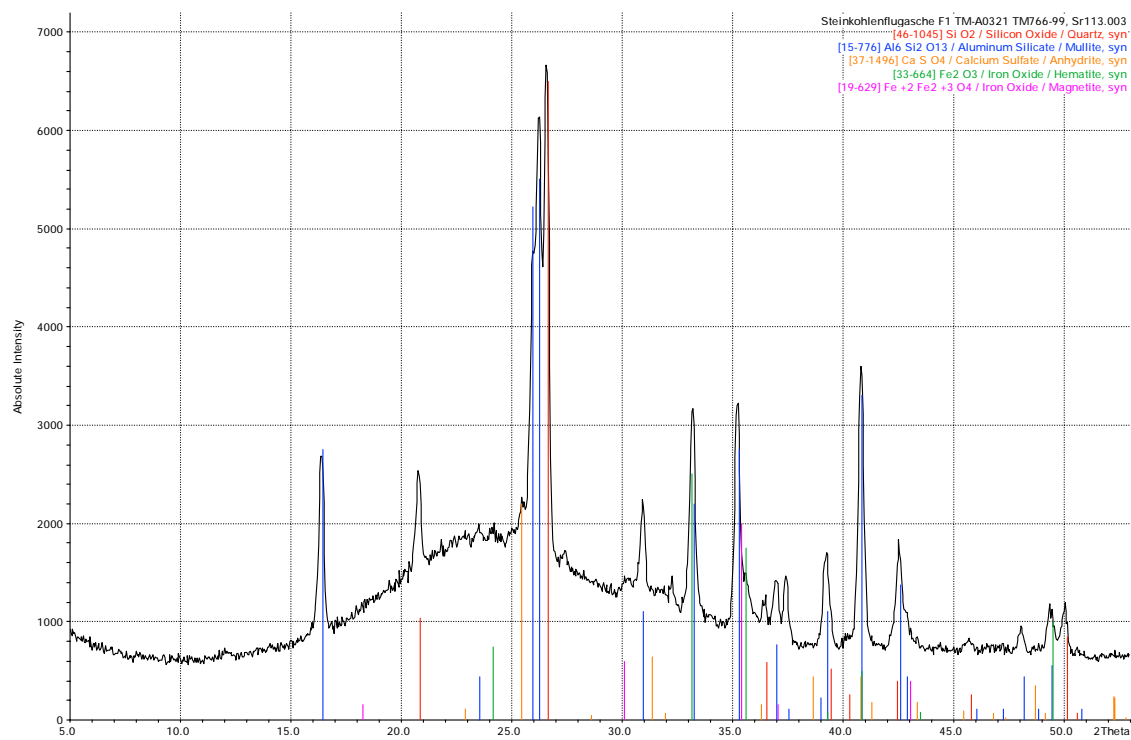


Bild B 6: Röntgenbeugungsdiagramm der Flugasche V1

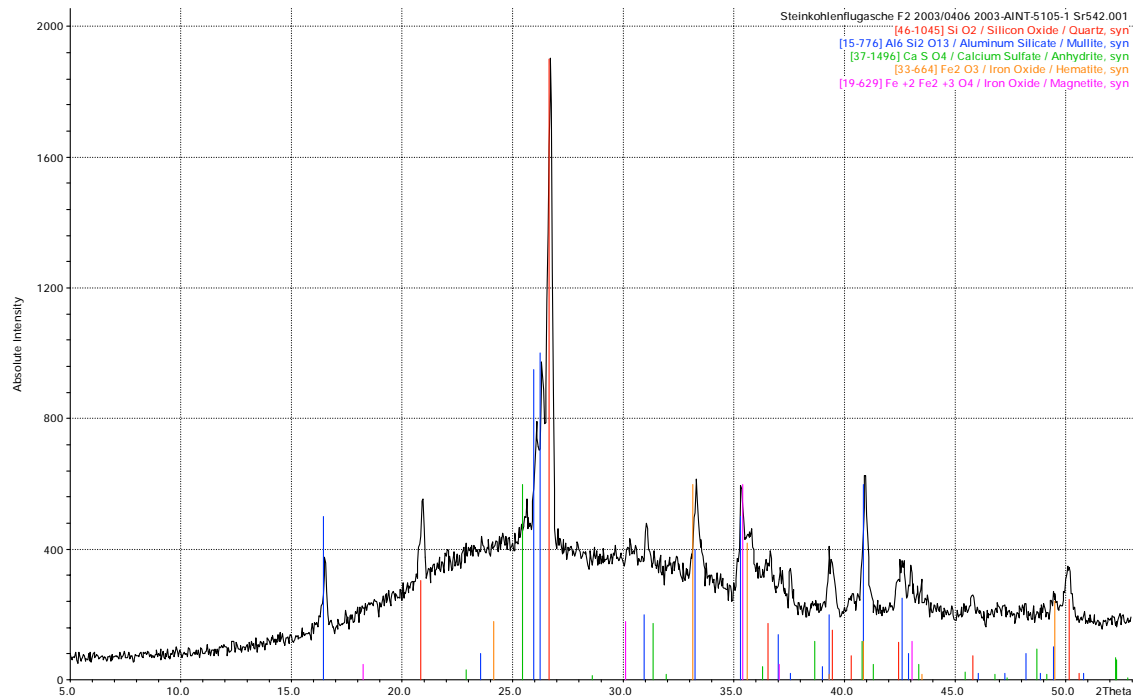


Bild B 7: Röntgenbeugungsdiagramm der Flugasche V2

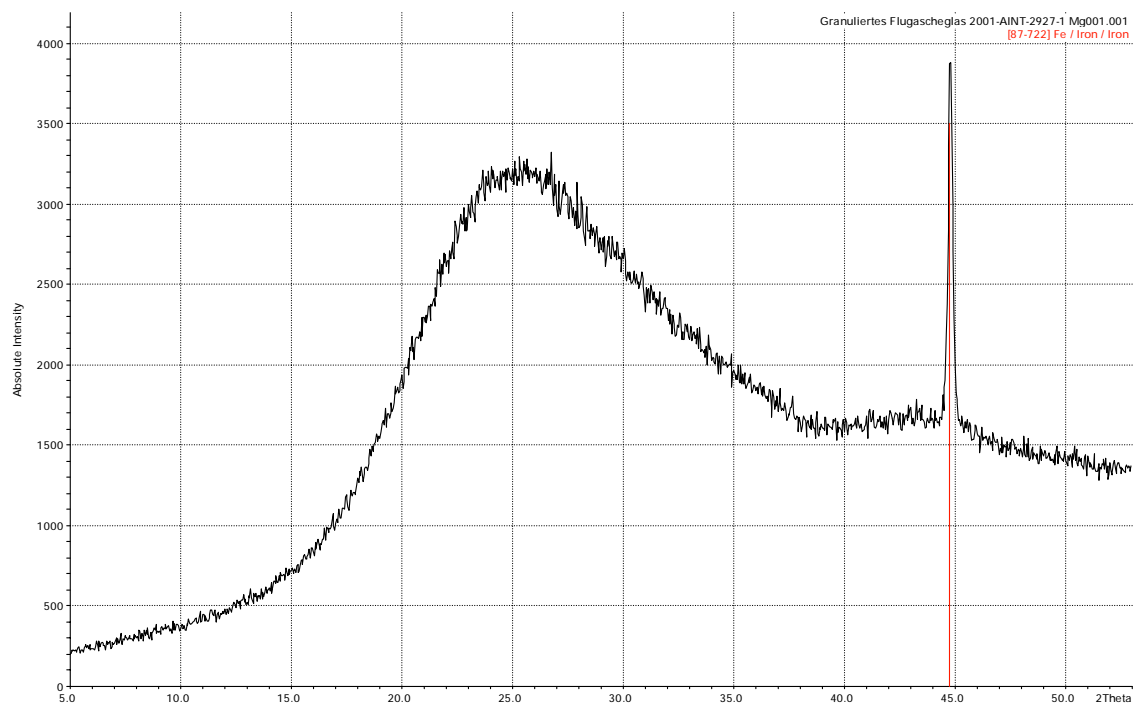


Bild B 8: Röntgenbeugungsdiagramm des granulierten Flugascheglasses

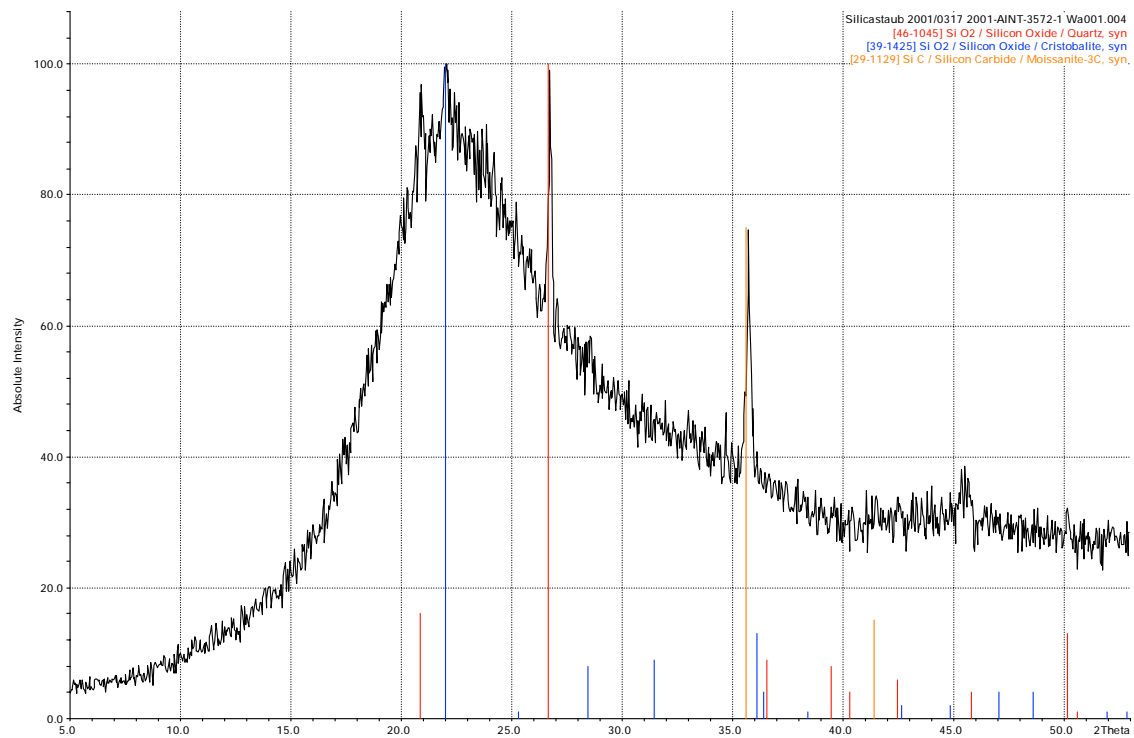


Bild B 9: Röntgenbeugungsdiagramm des Silicastaubs D1



Bild B 10: Röntgenbeugungsdiagramm des Metakaolins Q

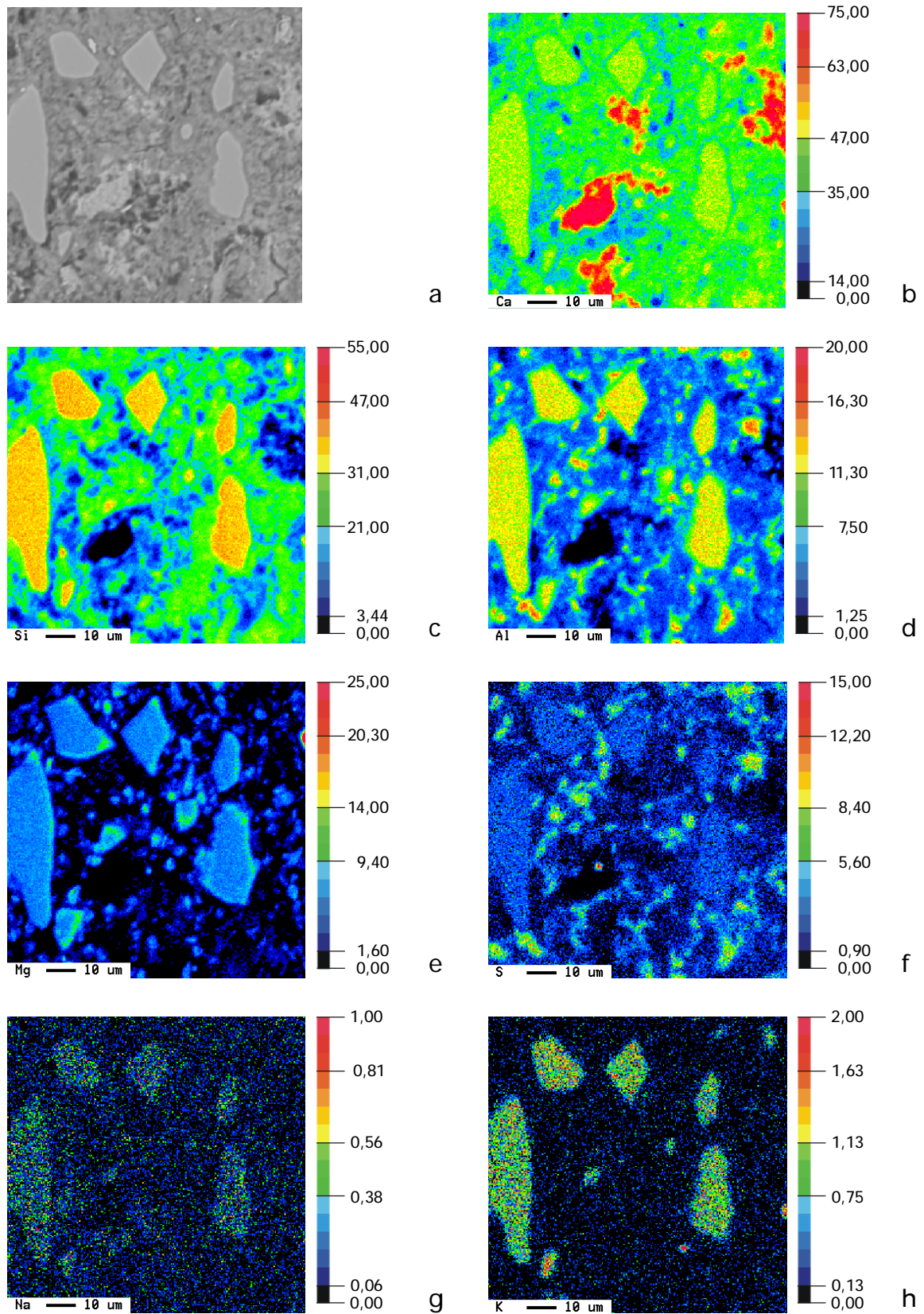


Bild B 11: BSE- und Elementverteilungsbilder des hüttensandhaltigen Zementsteins K1-S1-40, Hydratationsdauer: 91 d, das jeweilige Element ist links unten am Bildrand angegeben



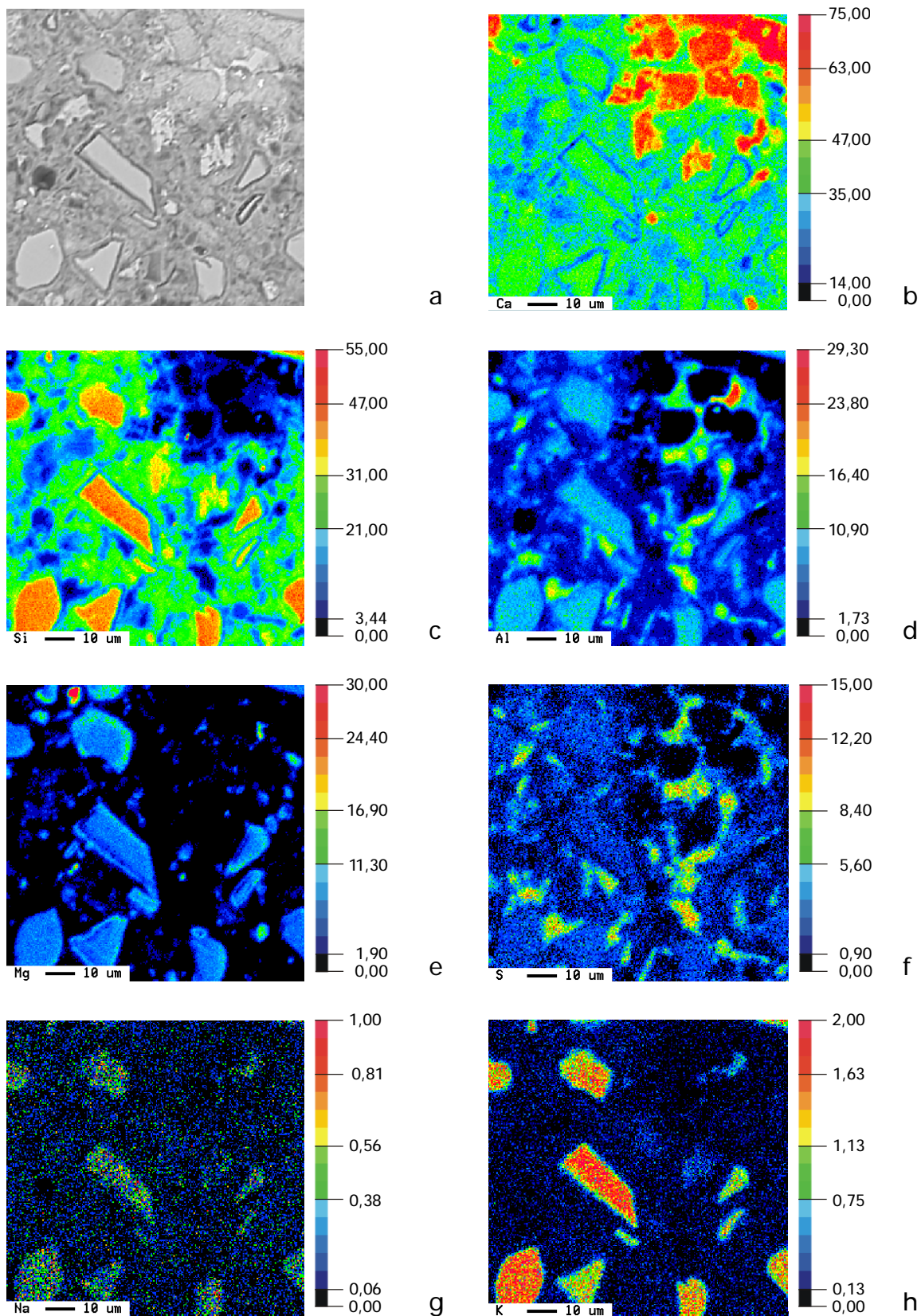


Bild B 12: BSE- und Elementverteilungsbilder des hüttensandhaltigen Zementsteins K1-S3-40, Hydratationsdauer: 91 d, das jeweilige Element ist links unten am Bildrand angegeben

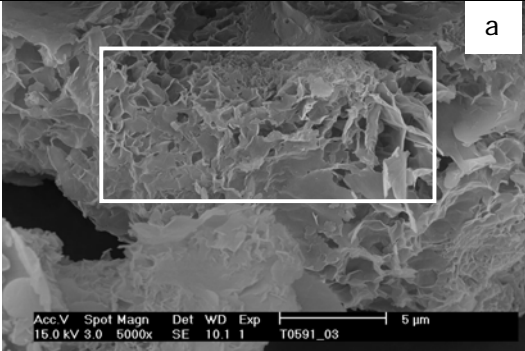
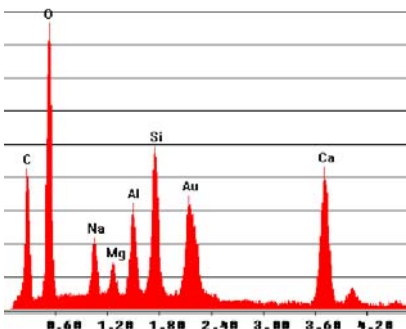
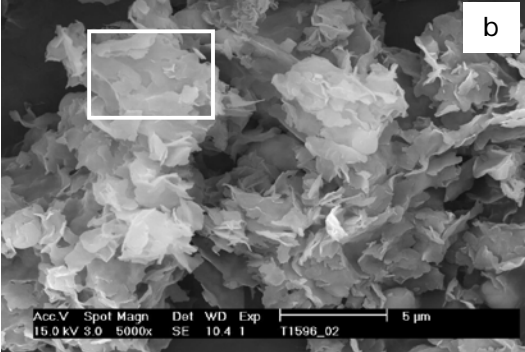
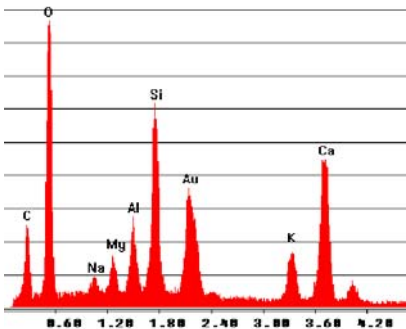
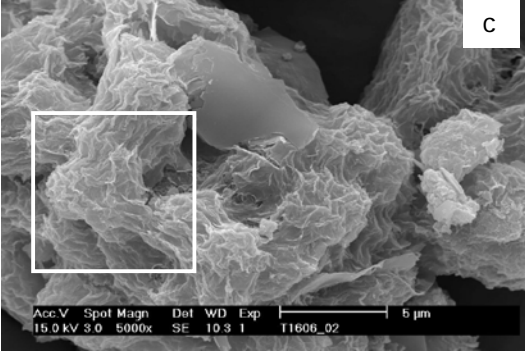
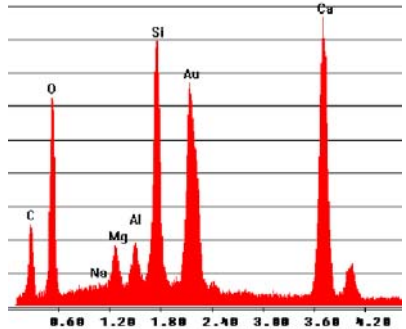
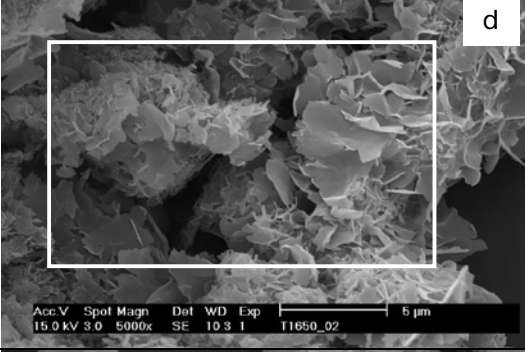
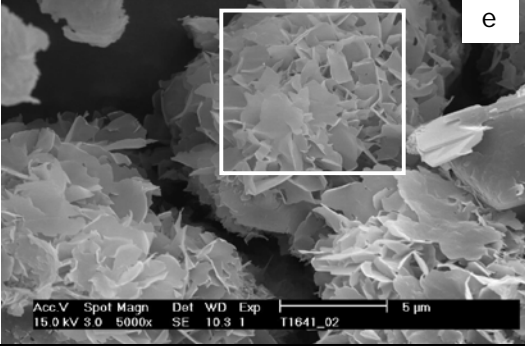
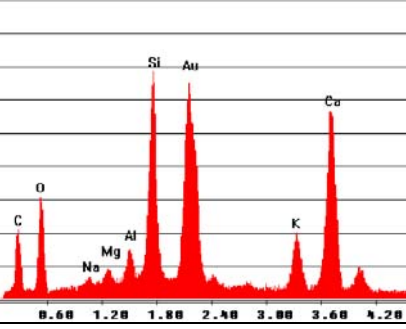
10 m NaOH		
10 m KOH		
30 M.-% $\text{Ca(OH)}_2$ dest. $\text{H}_2\text{O}$		
30 M.-% $\text{Ca(OH)}_2$ 10 m NaOH		
30 M.-% $\text{Ca(OH)}_2$ 10 m KOH		

Bild B 13: Reaktionsprodukte des Hüttensands S1 nach Lagerung in verschiedenen Lösungen, Hy = 91 d, Rechtecke: Bereiche der EDX-Analyse



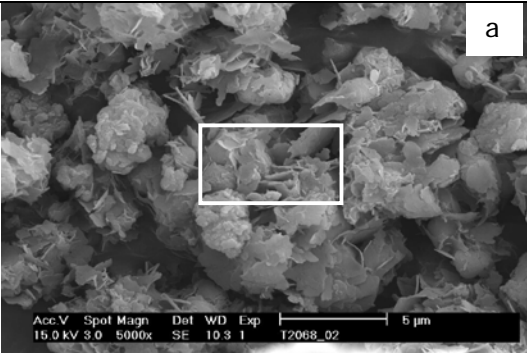
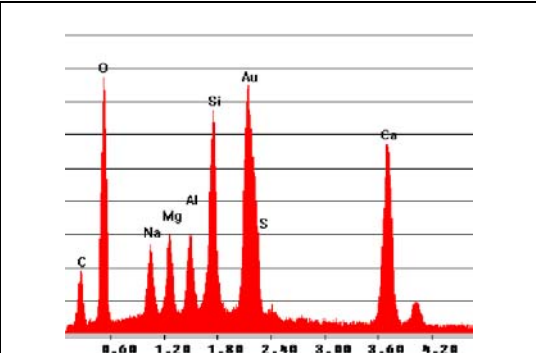
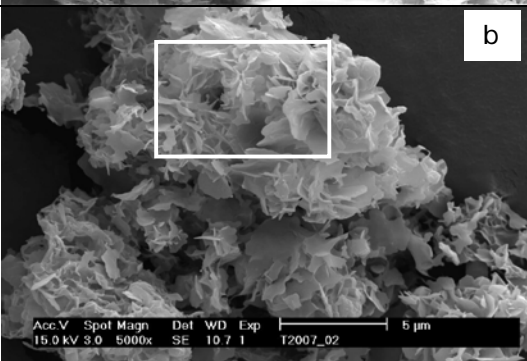
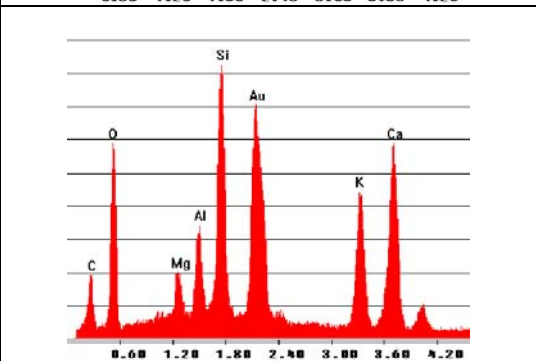
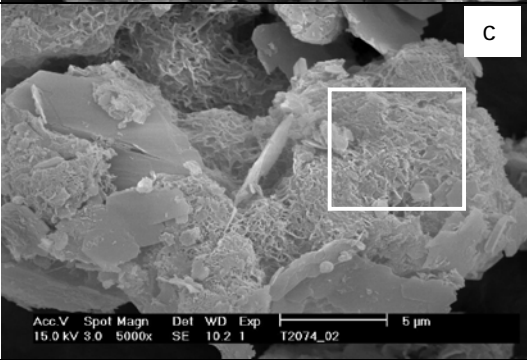
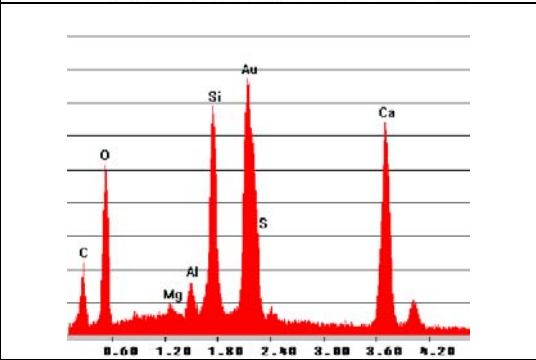
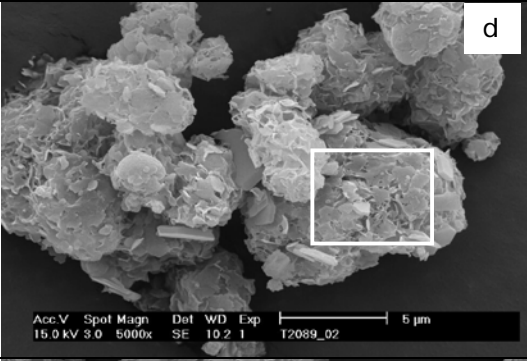
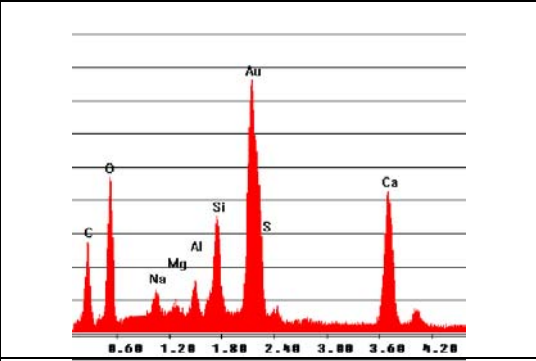
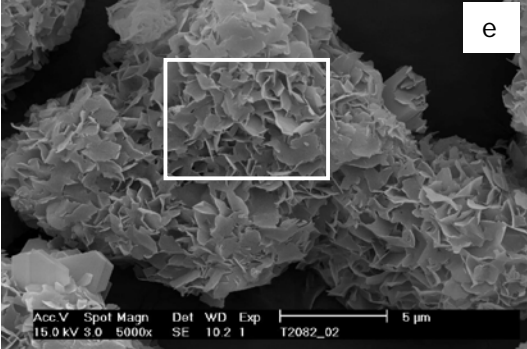
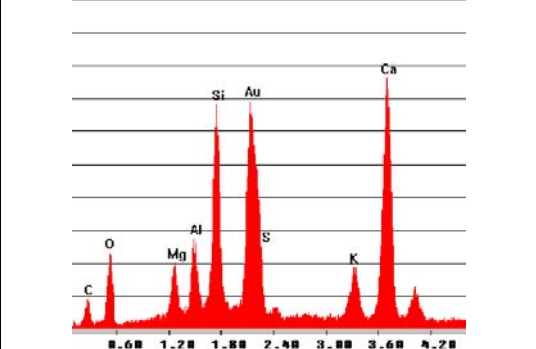
10 m NaOH		
10 m KOH		
30 M.-% $\text{Ca(OH)}_2$ dest. $\text{H}_2\text{O}$		
30 M.-% $\text{Ca(OH)}_2$ 10 m NaOH		
30 M.-% $\text{Ca(OH)}_2$ 10 m KOH		

Bild B 14: Reaktionsprodukte des Hüttensands S2 nach Lagerung in verschiedenen Lösungen, Hy = 91 d, Rechtecke: Bereiche der EDX-Analyse

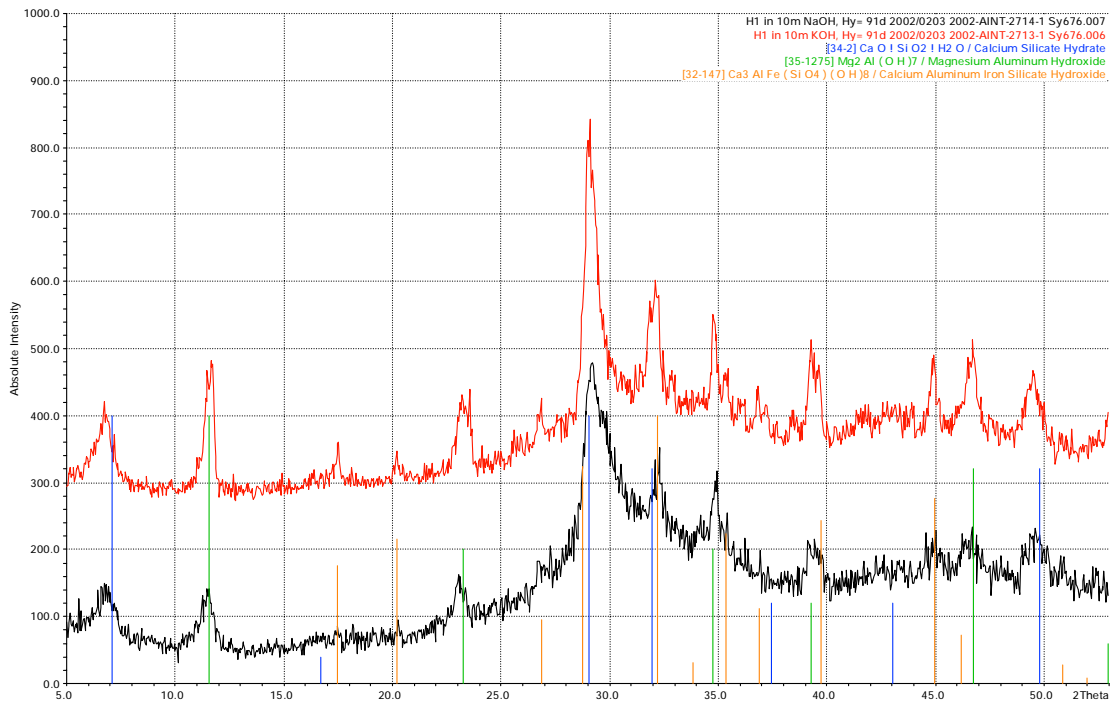


Bild B 15: Röntgenbeugungsdiagramme des in Alkalilauge eingelagerten Hüttensands S1, Hy = 91 d

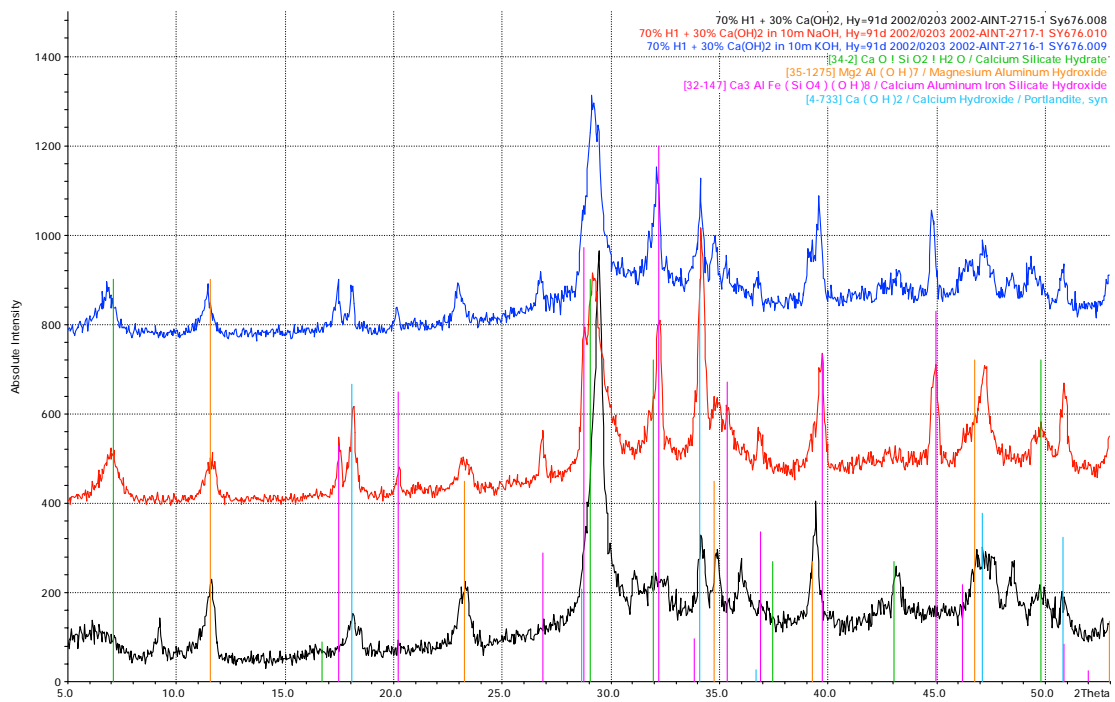


Bild B 16: Röntgenbeugungsdiagramme des mit Zusatz von 30 M.-%  $\text{Ca(OH)}_2$  in Alkalilauge eingelagerten Hüttensands S1, Hy = 91 d

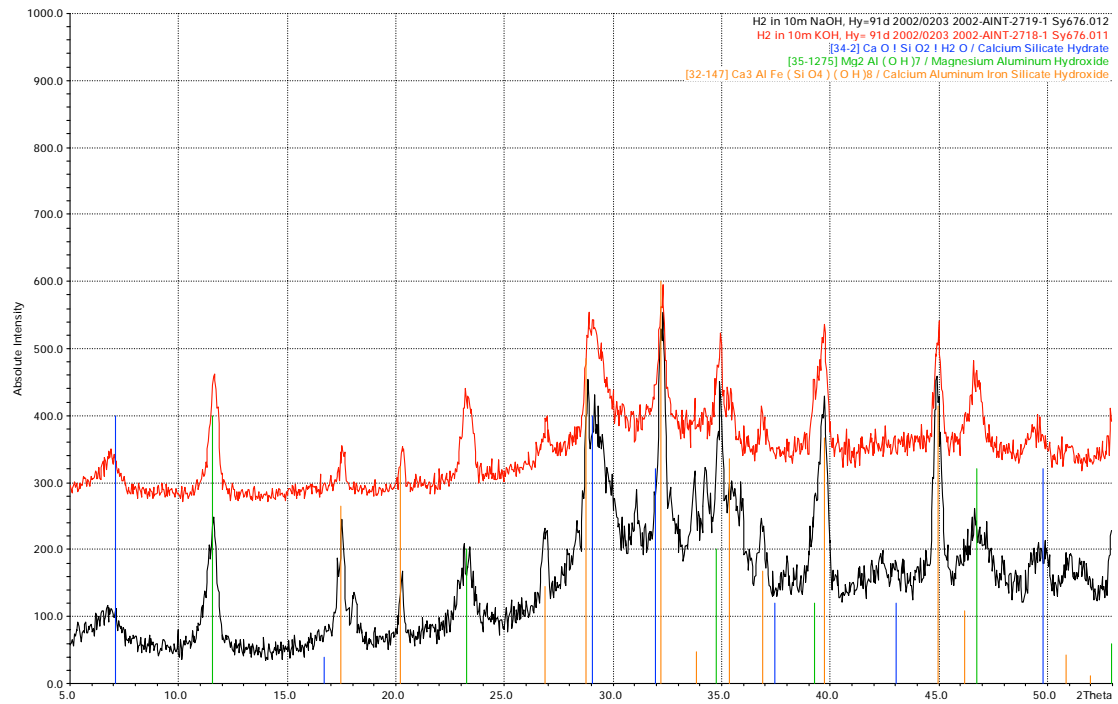


Bild B 17: Röntgenbeugungsdiagramme des in Alkalilauge eingelagerten Hüttensands S2, Hy = 91 d

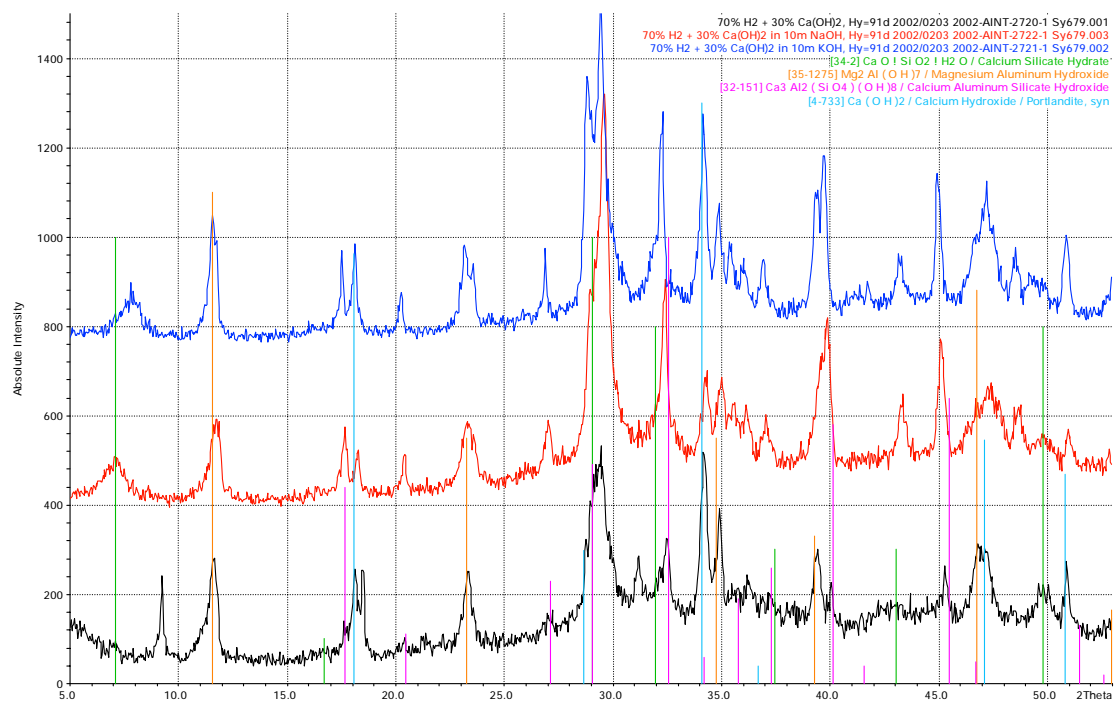


Bild B 18: Röntgenbeugungsdiagramme des mit Zusatz von 30 M.-%  $\text{Ca(OH)}_2$  in Alkalilauge eingelagerten Hüttensands S2, Hy = 91 d

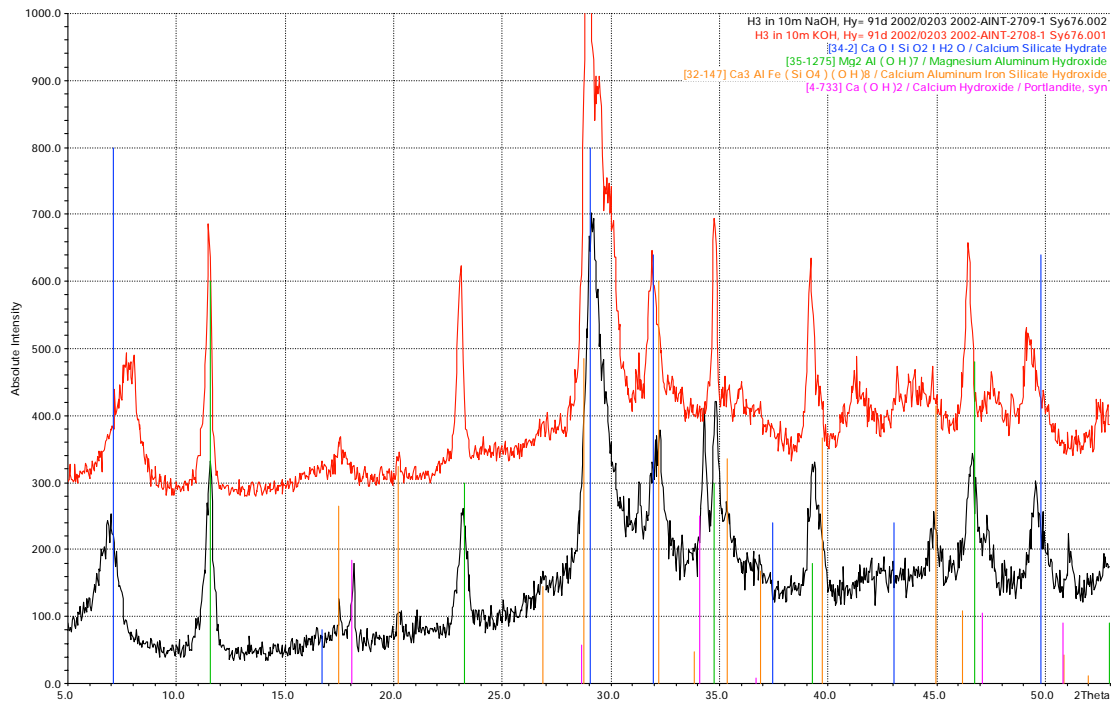


Bild B 19: Röntgenbeugungsdiagramme des in Alkalilauge eingelagerten Hüttensands S3, Hy = 91 d

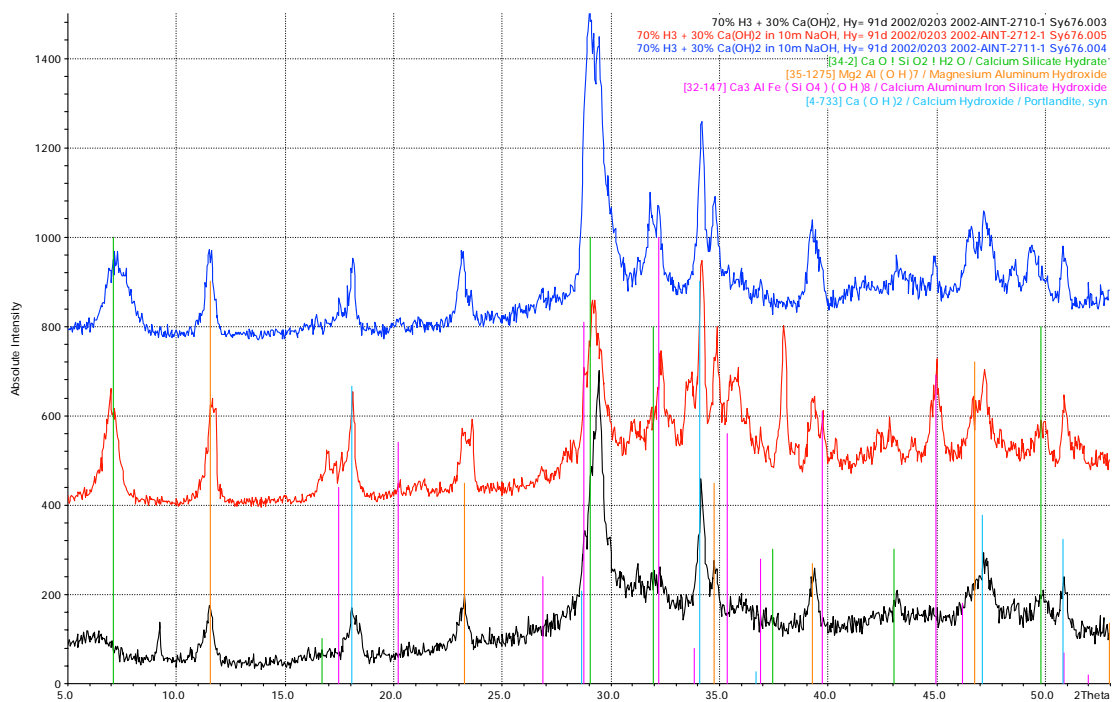


Bild B 20: Röntgenbeugungsdiagramme des mit Zusatz von 30 M.-%  $\text{Ca(OH)}_2$  in Alkalilauge eingelagerten Hüttensands S3, Hy = 91 d

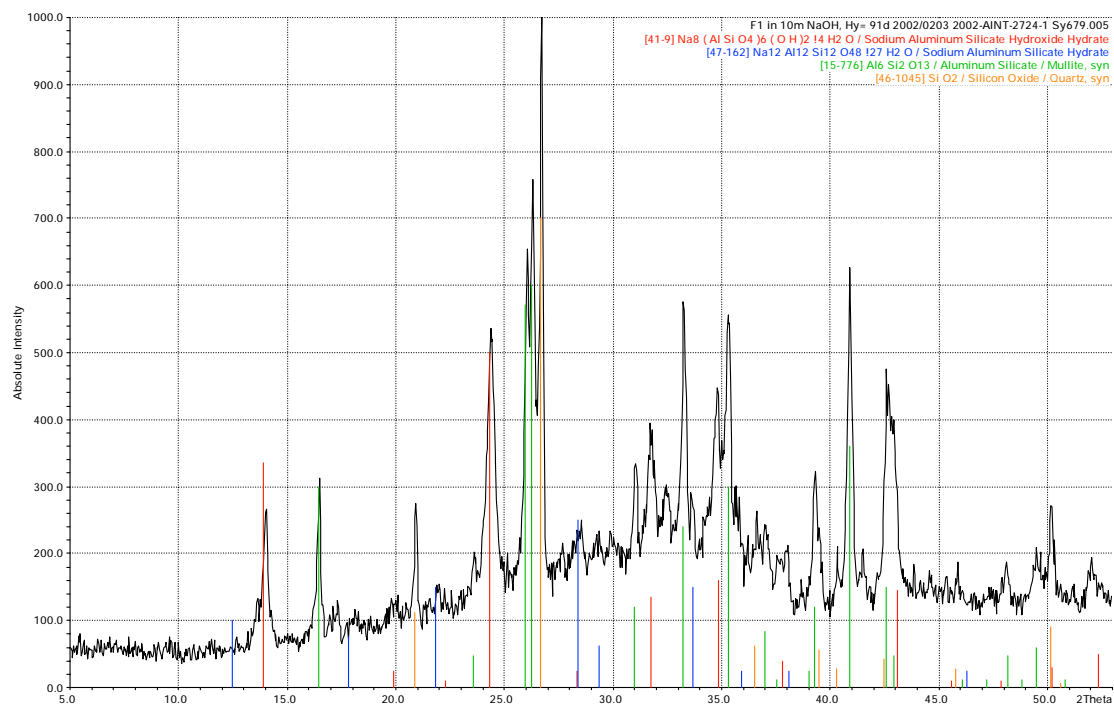


Bild B 21: Röntgenbeugungsdiagramm der in 10 m Natronlauge eingelagerten Flugasche V1, Hy = 91 d

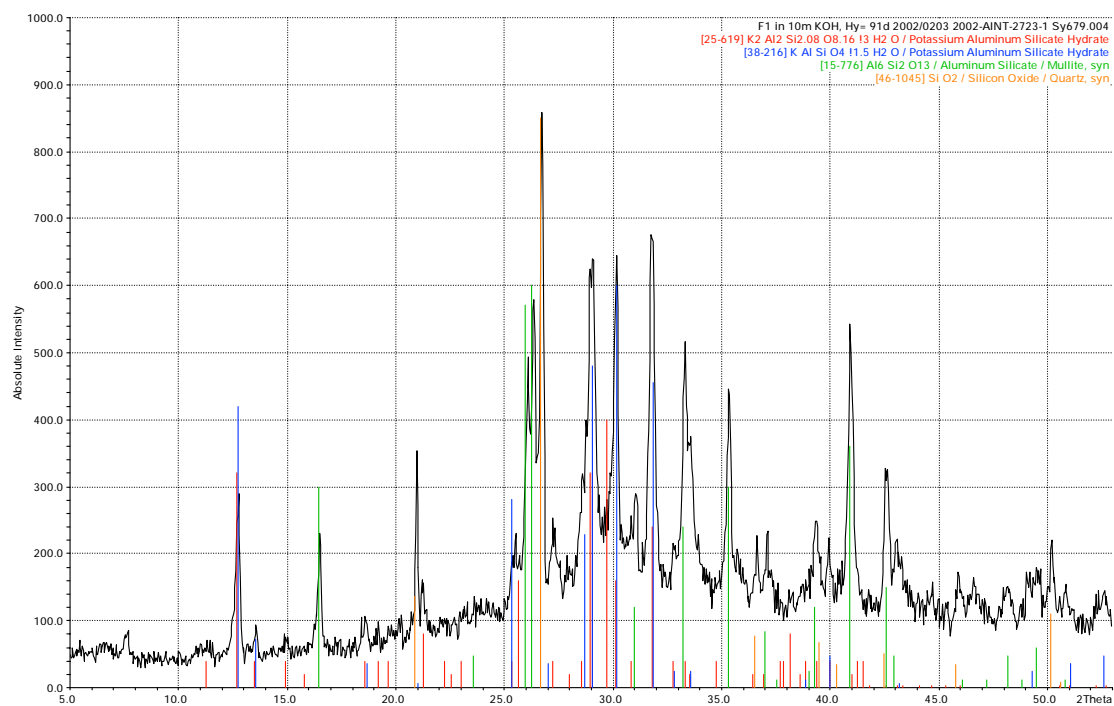


Bild B 22: Röntgenbeugungsdiagramm der in 10 m Kalilauge eingelagerten Flugasche V1, Hy = 91 d

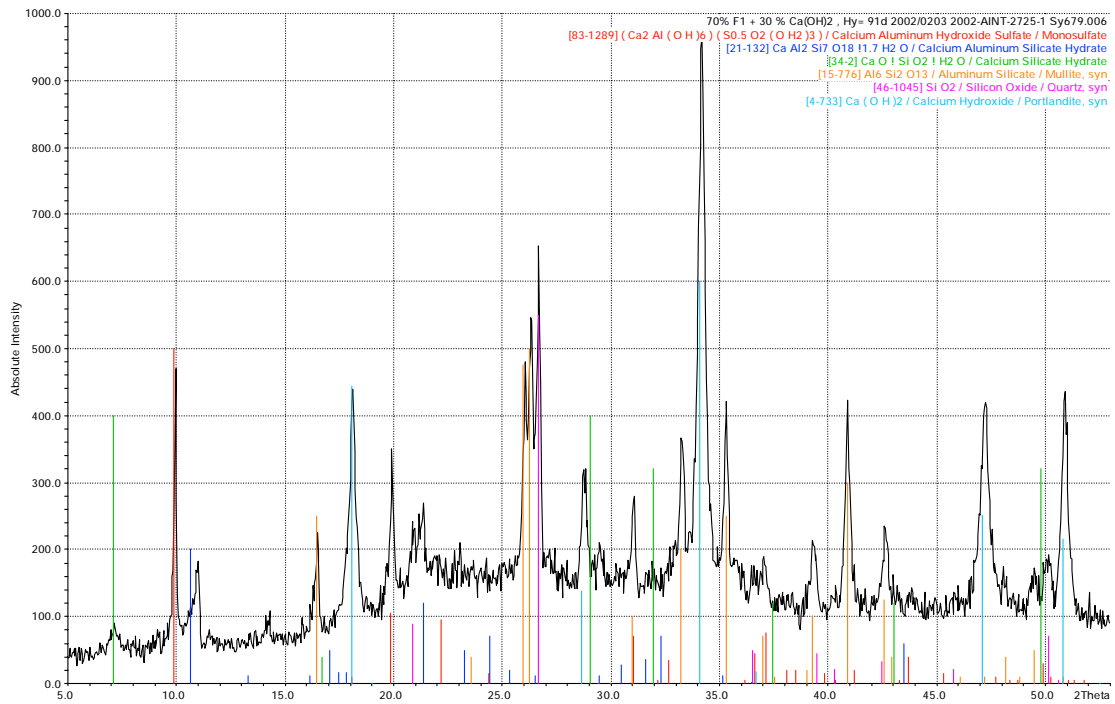


Bild B 23: Röntgenbeugungsdiagramm der mit Zusatz von 30 M.-% Ca(OH)<sub>2</sub> in destilliertem Wasser eingelagerten Flugasche V1, Hy = 91 d

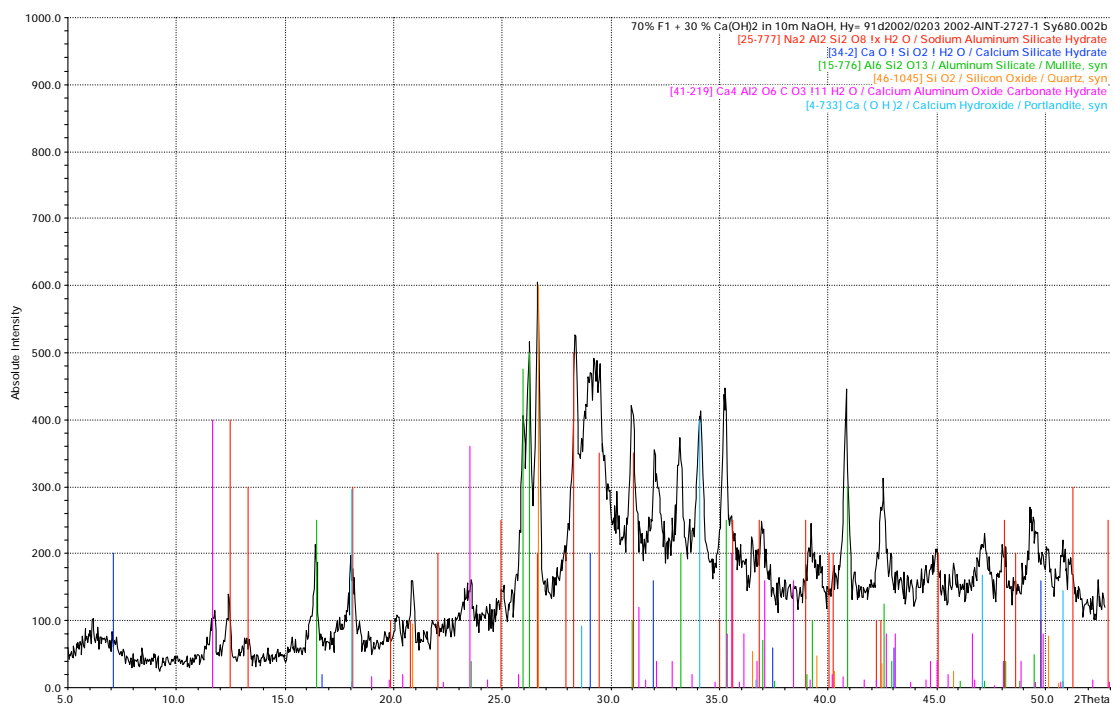


Bild B 24: Röntgenbeugungsdiagramm der mit Zusatz von 30 M.-% Ca(OH)<sub>2</sub> in Natronlauge eingelagerten Flugasche V1, Hy = 91 d

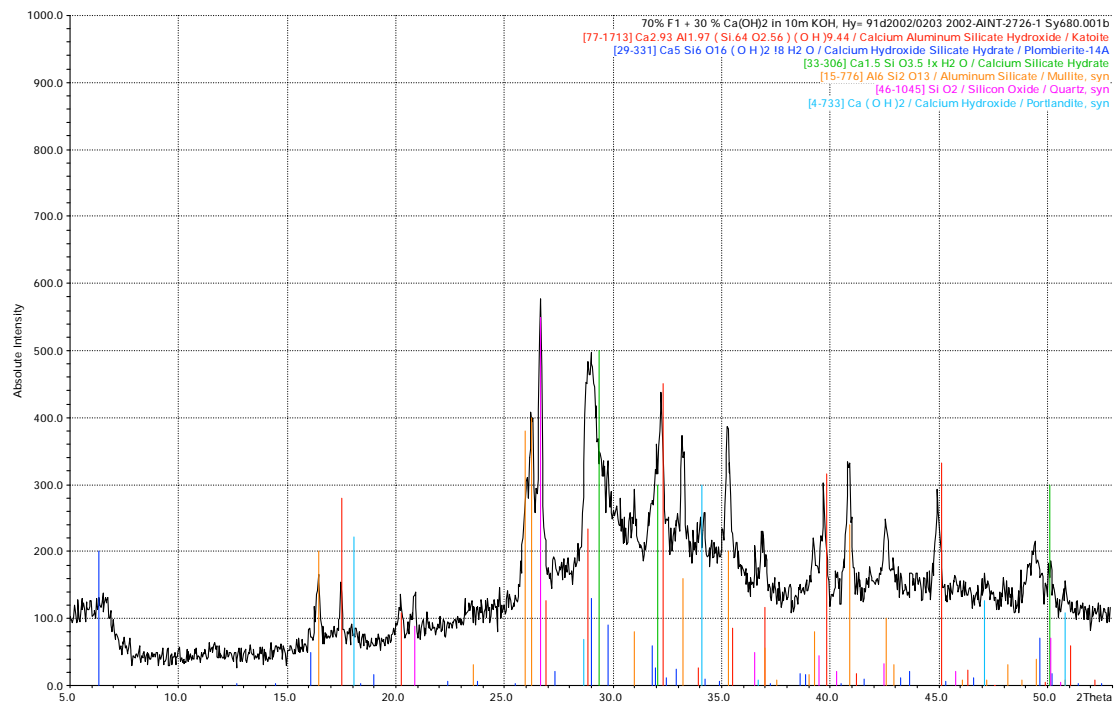


Bild B 25: Röntgenbeugungsdiagramm der mit Zusatz von 30 M.-%  $\text{Ca(OH)}_2$  in Kalilauge eingelagerten Flugasche V1, Hy = 91 d

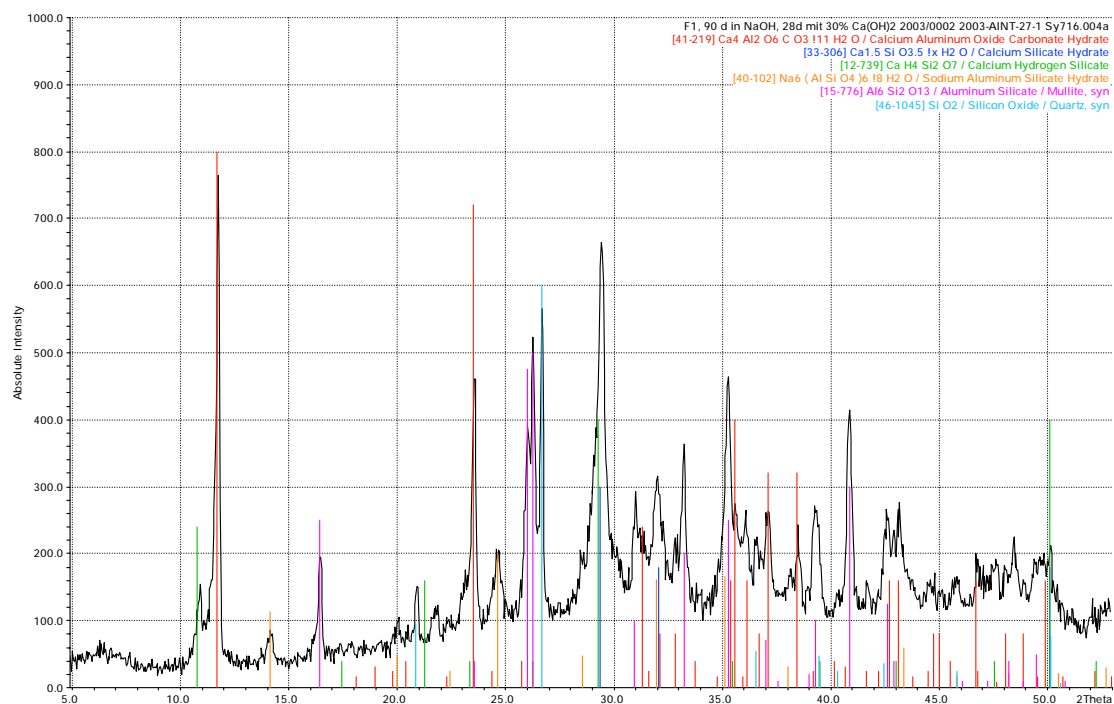


Bild B 26: Röntgenbeugungsdiagramm der 90 d in 10 m Natronlauge und anschließend unter Zusatz von 30 M.-%  $\text{Ca(OH)}_2$  eingelagerten Flugasche V1



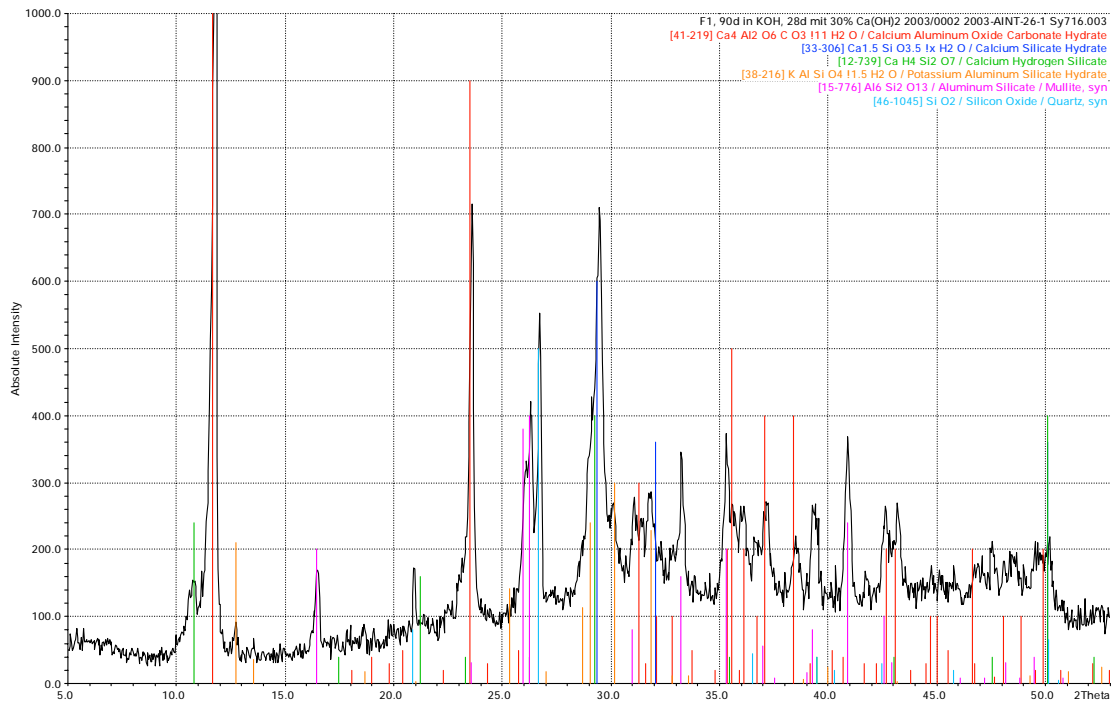


Bild B 27: Röntgenbeugungsdiagramm der 90 d in 10 m Kalilauge und anschließend unter Zusatz von 30 M.-% Ca(OH)<sub>2</sub> eingelagerten Flugasche V1

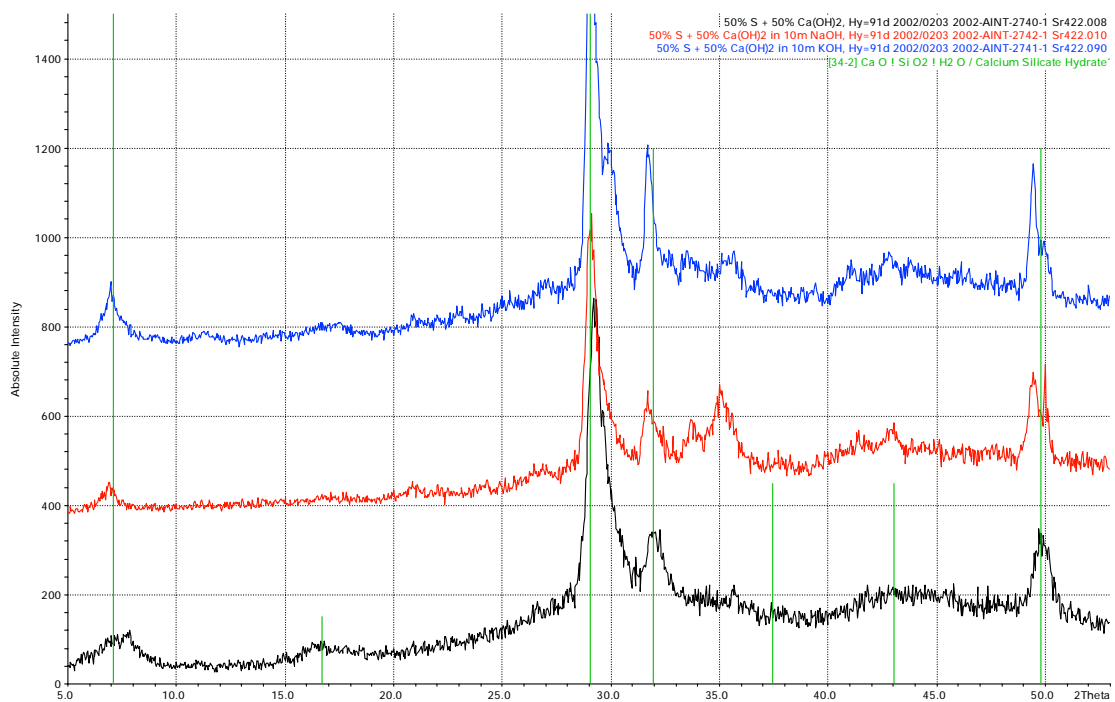


Bild B 28: Röntgenbeugungsdiagramme des mit Zusatz von 50 M.-% Ca(OH)<sub>2</sub> in Alkalilauge eingelagerten Silicastaubs D1, Hy = 91 d, bei den nicht indizierten Peaks handelt es sich vermutlich um Alkalisilicathydrate oder Alkalicarbonathydrate



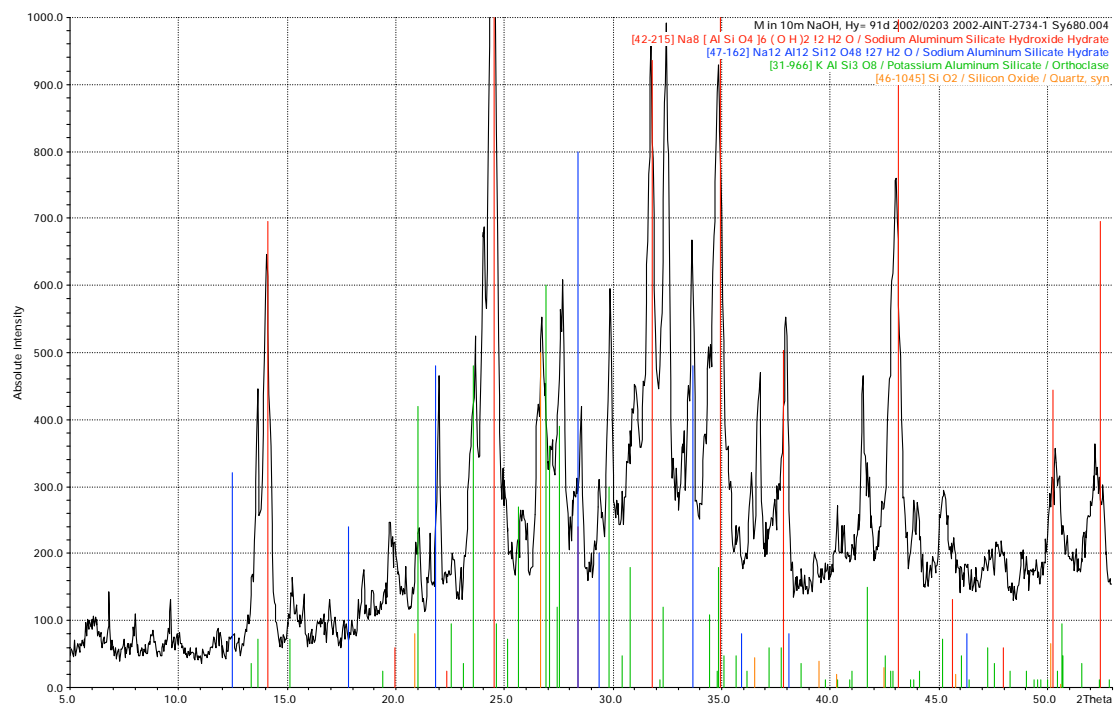


Bild B 29: Röntgenbeugungsdiagramm des in 10 m Natronlauge eingelagerten Metakaolins Q, Hy = 91 d

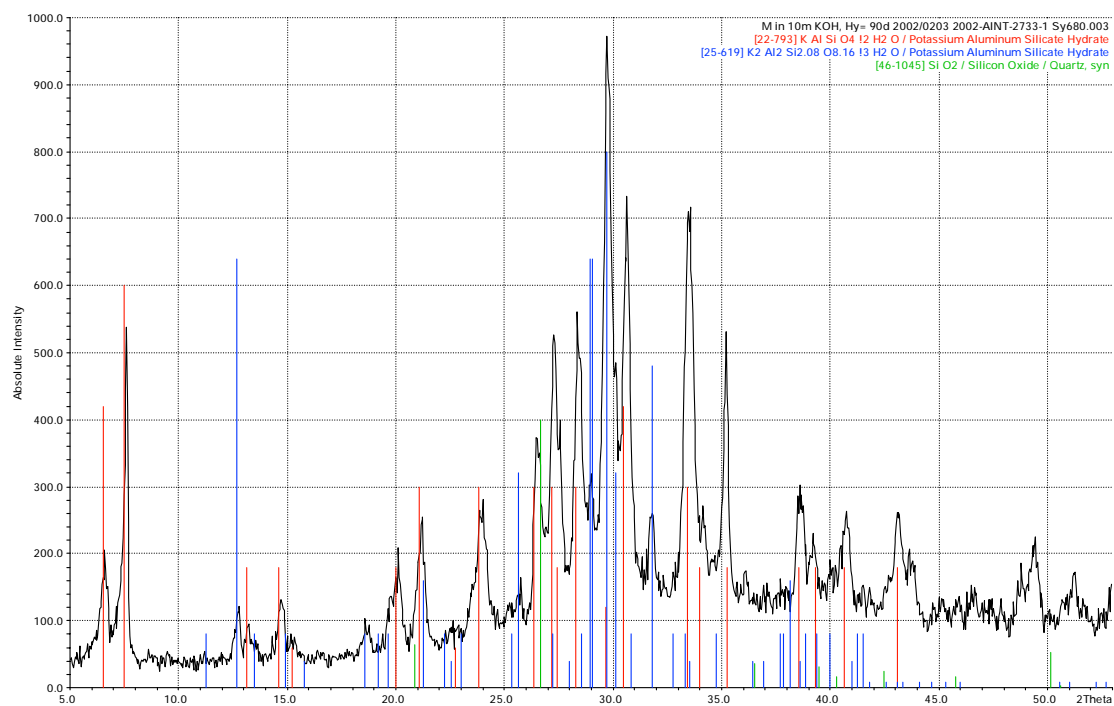


Bild B 30: Röntgenbeugungsdiagramm des in 10 m Kalilauge eingelagerten Metakaolins Q, Hy = 91 d

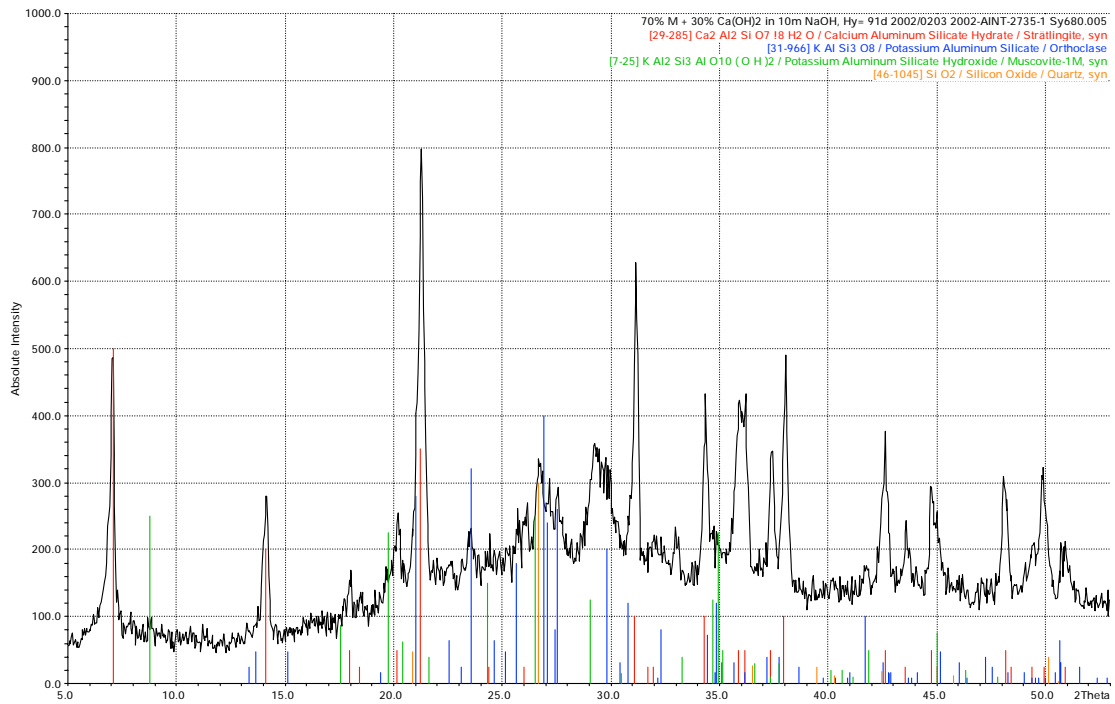


Bild B 31: Röntgenbeugungsdiagramm des mit Zusatz von 30 M.-% Ca(OH)<sub>2</sub> in destilliertem Wasser eingelagerten Metakaolins Q, Hy = 91 d

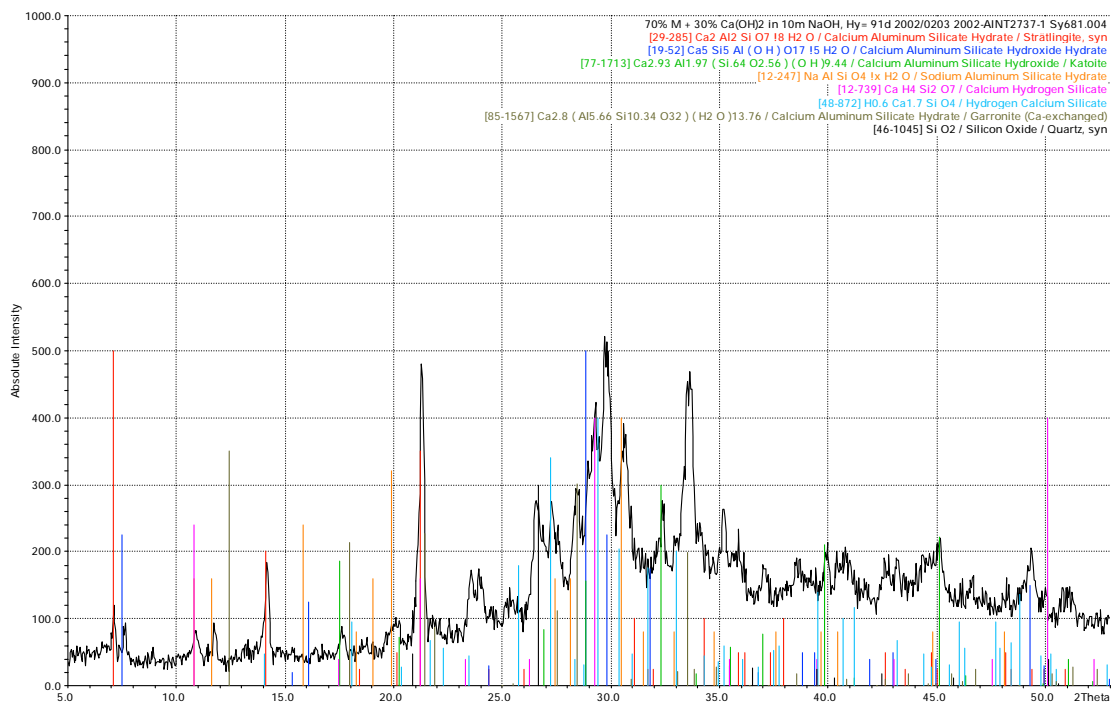


Bild B 32: Röntgenbeugungsdiagramm des mit Zusatz von 30 M.-% Ca(OH)<sub>2</sub> in Natronlauge eingelagerten Metakaolins Q, Hy = 91 d

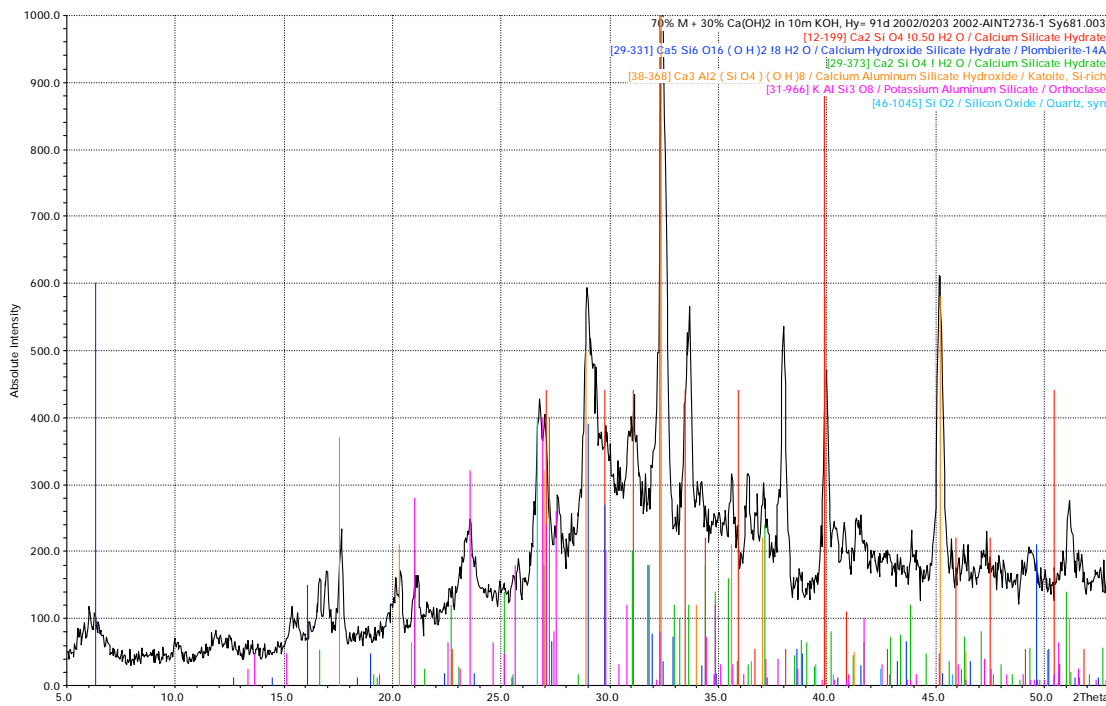


Bild B 33: Röntgenbeugungsdiagramm des mit Zusatz von 30 M.-% Ca(OH)<sub>2</sub> in Kalilauge eingelagerten Metakaolins Q, Hy = 91 d

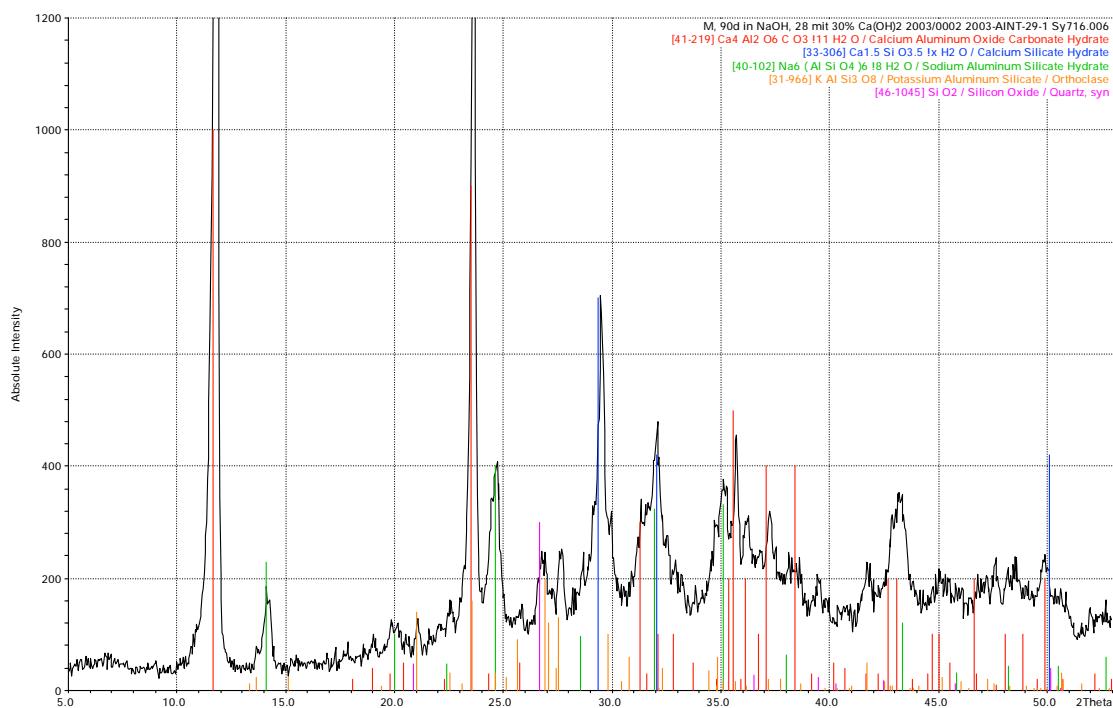


Bild B 34: Röntgenbeugungsdiagramm des 90 d in 10 m Natronlauge und anschließend unter Zusatz von 30 M.-% Ca(OH)<sub>2</sub> eingelagerten Metakaolins Q

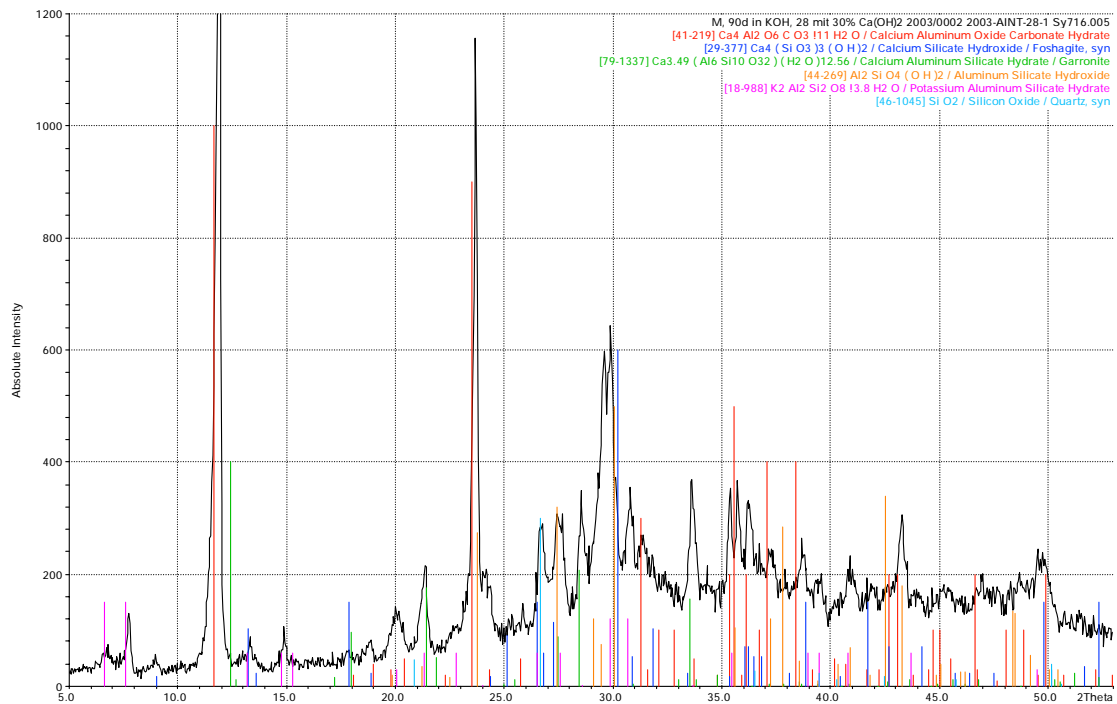


Bild B 35: Röntgenbeugungsdiagramm des 90 d in 10 m Kalilauge und anschließend unter Zusatz von 30 M.-% Ca(OH)<sub>2</sub> eingelagerten Metakaolins Q

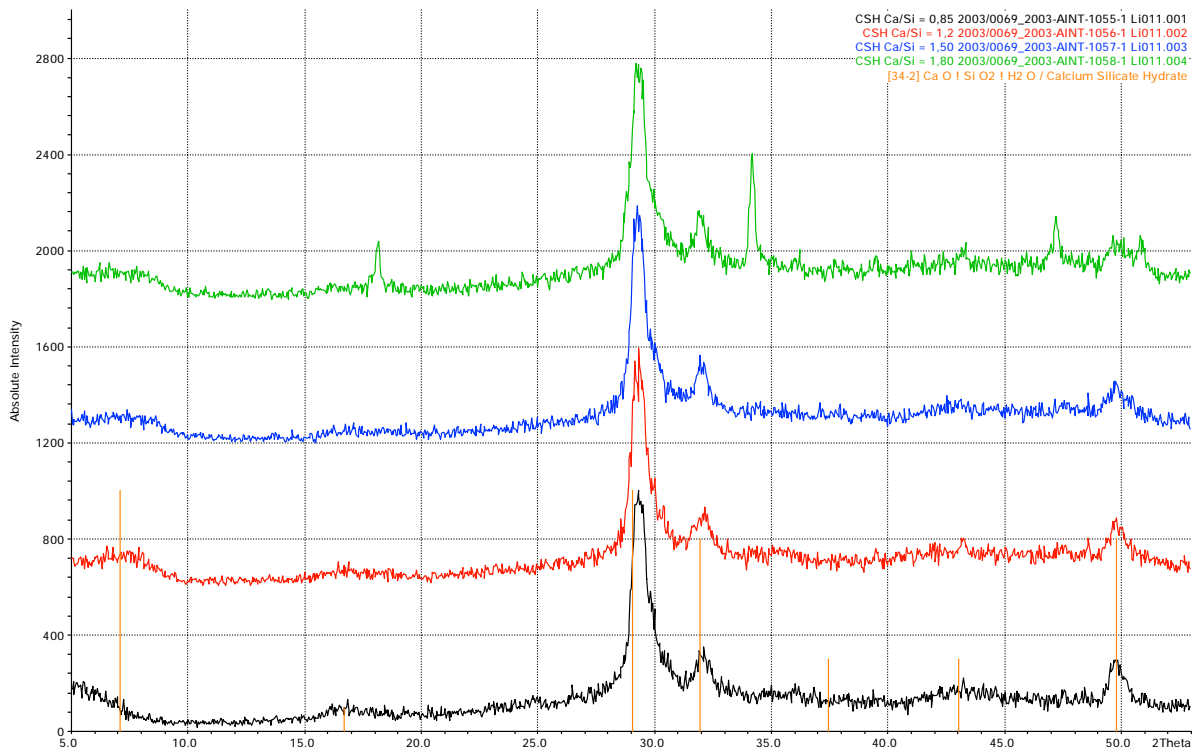


Bild B 36: Röntgenbeugungsdiagramm der synthetisch hergestellten CSH-Phasen, bei den nicht indizierten Peaks handelt es sich um Ca(OH)<sub>2</sub>

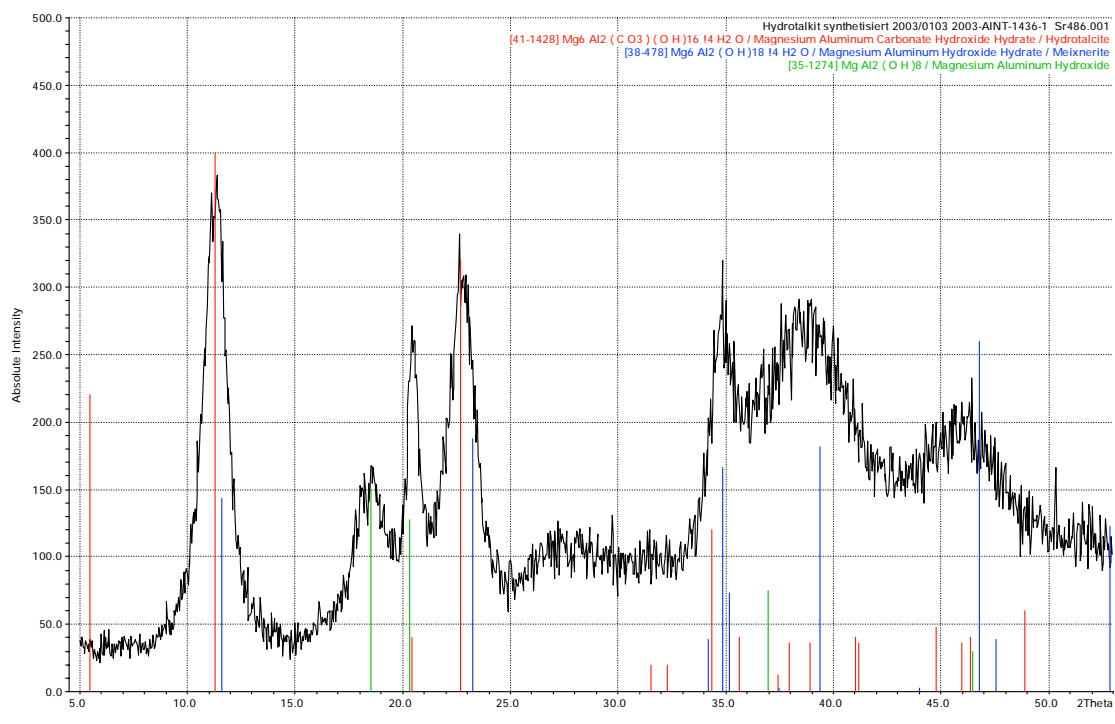


Bild B 37: Röntgenbeugungsdiagramm der synthetisch hergestellten hydrotalkitähnlichen Phasen

## *Lebenslauf*

Name: Elke Schäfer  
Geburtsdatum: 15.05.1970  
Geburtsort: Bottrop  
Familienstand: ledig

### Schulbildung:

1976-1980 Grundschule in Bottrop-Kirchhellen  
1980-1989 Vestisches Gymnasium Bottrop

### Studium:

1989-1997 Studium der Mineralogie an der RWTH Aachen

### Berufliche Tätigkeit

1998 – 1999 Ingenieurbüro Aqua-Residua-Terra, Aachen  
seit 1999 Forschungsstipendium der Gerd-Wischers-Stiftung im  
Verein Deutscher Zementwerke e. V.